

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.



出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年 8月 3日

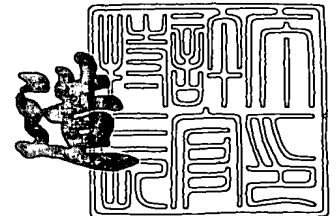
出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-236044

出 願 人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2001年 4月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3026364

【書類名】 特許願

【整理番号】 A01266J

【提出日】 平成12年 8月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社 小田原工場内

【氏名】 永井 洋一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社 足柄研究所内

【氏名】 川西 直之

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095843

【弁理士】

【氏名又は名称】 釜田 淳爾

【連絡先】 03-3271-1331

【選任した代理人】

【識別番号】 100092635

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100096219

【弁理士】

【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048046

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800464

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法および熱現像画像記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機酸銀塩粒子を水系溶媒に分散してなる有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法であって、（１）水、又は有機溶剤と水との混合溶液中に銀イオンを含む溶液、及び（２）水、有機溶剤と水との混合溶液、又は有機溶剤中に有機酸のアルカリ金属塩を含む溶液又は懸濁液を反応させて有機酸銀塩を調製し、その後分散剤の存在下で高圧ホモジナイザーまたは高速回転型ホモミキサーによる分散を行なった後に、限外ろ過によって副生成塩を除去することを特徴とする有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法。

【請求項 2】 有機酸銀塩粒子を水系溶媒に分散してなる有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法であって、（１）水、又は有機溶剤と水との混合溶液中に銀イオンを含む溶液、及び（２）水、有機溶剤と水との混合溶液、又は有機溶剤中に有機酸のアルカリ金属塩を含む溶液又は懸濁液を反応させて有機酸銀塩を調製し、その後分散剤の存在下で高圧ホモジナイザーまたは高速回転型ホモミキサーによる分散を行なうのと並行して限外ろ過によって副生成塩を除去することを特徴とする有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法。

【請求項 3】 前記分散剤が、分子量が 3 0 0 0 以下で、炭素数が 8 ～ 4 0 のアニオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法。

【請求項 4】 前記分散剤の濃度が分散質の 1 ～ 3 0 重量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の有機酸銀塩粒子水分散物の製造方法。

【請求項 5】 前記反応直後の有機酸銀塩粒子の濃度が 1 ～ 1 0 重量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機酸銀塩粒子水分散物の製造方法。

【請求項 6】 前記限外ろ過による副生成塩除去後に、該限外ろ過によって濃縮することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の有機酸銀塩粒子水分散物の製造方法。

【請求項 7】 前記限外ろ過による副生成塩除去によって電気伝導度が  $20 \mu S / cm$  以上  $300 \mu S / cm$  未満に達した後に、該限外ろ過によって分散物濃度を  $10 \sim 70$  重量%に濃縮することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の有機酸銀塩粒子水分散物の製造方法。

【請求項 8】 支持体の少なくとも一方の面に、有機酸銀塩、銀イオンのための還元剤、及びバインダーを含む熱現像画像記録材料の製造方法であって、請求項 1～7 のいずれかに記載の製造方法により製造された有機酸銀塩粒子の水分散物を含む画像形成層塗布液を塗布する工程を含むことを特徴とする熱現像画像記録材料の製造方法。

【請求項 9】 前記画像形成層塗布液が、感光性ハロゲン化銀と、バインダーとして  $25^{\circ}C$ 、相対湿度  $60\%$  での平衡含水率が  $2$  質量%以下のポリマーをラテックスとして含有し、かつ該塗布液の溶媒の  $30$  質量%以上が水であることを特徴とする請求項 8 に記載の熱現像画像記録材料の製造方法。

【請求項 10】 請求項 8 または 9 に記載の製造方法により製造された熱現像画像記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像画像記録材料、特に熱現像感光材料に用いることのできる有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法に関するものである。また、該有機酸銀塩粒子の水分散物を用いた熱現像画像記録材料とその製造方法にも関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮明さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用、および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用を無くし、より簡単で環境を損なわない熱

現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

## 【 0 0 0 3 】

熱現像により画像を形成する方法は、たとえば米国特許第 3, 1 5 2, 9 0 4 号明細書、同 3, 4 5 7, 0 7 5 号明細書、および D. クルースタボア (Kloosterboer) による記載 (イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblett 第 8 版, J. スタージ (Sturge), V. ウォールワース (Walworth), A. シェップ (Shepp) 編集、第 9 章、第 2 7 9 頁、1 9 8 9 年) に記載されている。

## 【 0 0 0 4 】

このような感光材料は、還元可能な非感光性の銀源 (例えば有機酸銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後、高温 (例えば、8 0 °C 以上) に加熱した場合に、還元可能な銀源 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照を成し、画像の形成が可能となる。

## 【 0 0 0 5 】

このようなシステムに使用される銀源は一般的に有機酸の銀塩であり、種々の製造法が知られている。例えば、特開昭 4 9 - 9 3 3 1 0 号公報、特開昭 4 9 - 9 4 6 1 9 号公報、および特開昭 5 3 - 6 8 7 0 2 号公報のような水と水難溶性溶媒の共存液中にて脂肪酸銀塩を調製する方法、特開昭 5 3 - 3 1 6 1 1 号公報、特開昭 5 4 - 4 1 1 7 号公報、及び特開昭 5 4 - 4 6 7 0 9 号公報のような水溶液中にて脂肪酸銀塩を調製する方法、特開昭 5 7 - 1 8 6 7 4 5 号公報、特開昭 4 7 - 9 4 3 2 号公報および米国特許第 3, 7 0 0, 4 5 8 号明細書のような有機溶媒中で脂肪酸銀塩を調製する方法等がある。基本的には、脂肪酸を水中でその融点以上に加熱し溶融させ、激しく攪拌しながら水酸化ナトリウムもしくはアルカリ金属塩を加え、その後、アルカリセッケンを銀セッケンに換えるため、硝酸銀を加えることにより調製する。

## 【 0 0 0 6 】

このようなアルカリセッケンは、水溶液中ではミセルを形成し、外見上は白濁液となっている。このようなミセル状態からの銀セッケンへの反応は、しばしば製造安定性の問題を引き起こす。このため、アルカリセッケンを均一液にするための方法として、溶媒を水とアルコールの混合液にする事が特開昭 5 5 - 4 0 6 0 7 号公報に開示されている。

## 【 0 0 0 7 】

また、アルカリセッケンは、その名の通りアルカリ性を呈する。従ってこの場合、銀セッケンは高 pH 下で作られることになる。ところが、硝酸銀をアルカリ液中に添加する事は、副生成物として酸化銀を生じさせるばかりでなく、製造上避けられぬ還元性の微量汚染物質が、高 pH であるが故に高い還元性を有し、意図しない銀核を生じさせることになる。このような副生成物にかかる熱現像写真材料の性能、特に望まれぬカブリを生じる点ではなほだ不利である。上記観点から、副生成物の発生を抑えるために均一液を得ることを目的とした特開昭 5 5 - 4 0 6 0 7 号公報に記載の方法においても、カブリの問題は解決されていない。

## 【 0 0 0 8 】

また、特開平 9 - 1 2 7 6 4 3 号公報には、アルカリ金属塩溶液と硝酸銀溶液の同時計量添加による銀塩形成法が開示されており、ベヘン酸ナトリウムの水とイソプロピルアルコールの混合溶液と硝酸銀溶液との同時添加の記載がある。この方法は少なくとも高 pH 下での反応を中性域まで下げることができ、酸化銀形成量を下げ得る好ましい方法ではあるが、イソプロピルアルコールには弱い還元性があり、この点、カブリを完全に解決する手段には至らない。

このように、脂肪酸銀塩の調製には注意が必要であり、脂肪酸銀塩形成時における可能な限りの還元性物質の排除、粒子サイズのコントロール、更には粒子形状のコントロールが必要であるが、従来の方法ではこれらの要求を満たすに至っていない。

## 【 0 0 0 9 】

ところで、従来より脂肪酸銀塩を用いた熱現像画像形成材料の多くは、トルエン、メチルエチルケトン、メタノールなどの有機溶剤を溶媒とする塗布液を塗布

することにより感光層を形成している。有機溶剤を溶媒として用いることは、製造工程での安全性、人体への悪影響、さらには溶剤の回収その他のため、コスト上非常に不利であるばかりでなく、環境保護を目指した熱現像感光材料を世に提供する目的を考えた場合には、適当な製造方法ではない。

## 【0010】

このように、水溶性バインダーを用いると水溶媒の塗布液を用いて感光層を形成することが可能となり、環境上、コスト上のメリットは大きい。しかしながら、上記水溶性ポリマーのバインダーは脂肪酸銀塩との相溶性が悪く、塗布面質上実用に耐える塗布膜が得られなかったり、現像部の銀像色調が本来好ましいとされる黒色からかけ離れた茶色や黄色になったり、カブリが高かったり等の問題が生じるため、商品価値の著しく損なわれたものしか得られなかった。

## 【0011】

脂肪酸銀塩を含む水溶媒塗布液で実用に耐える塗布面質を得るためには、水溶媒中で脂肪酸銀塩を凝集なく微細に分散された状態にしておく必要がある。このため、脂肪酸銀塩を微粒子分散する方法を開発することが必要とされている。通常は、上記イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズに記載される様に、疎水的である脂肪酸銀分散物粒子を形成した後にろ過分離し、固形物として取り出してから、分散剤を混合して再分散する方法が取られる。

## 【0012】

脂肪酸銀塩を微粒子分散化する方法としては、分散助剤の存在下で機械的に分散する方法が知られている。しかし、一旦固形物として取り出してから分散剤を混合して再分散させたものは凝集粒子が多くなるため、結果として塗布面質が劣悪な塗布液しか得られない。また、もともと水難溶性塩として晶析した脂肪酸銀の一次粒子を無差別に粉碎してしまう可能性が高いため、結晶へき開面で銀核を形成してカブリ増大を招く原因にもなってしまふ。

## 【0013】

そこで脂肪酸銀を一端、固形分として取り出して微分散するのではなく、アルカリ金属塩と銀イオンを含む溶液の反応時に得られた一次粒子をそのまま活用する方法が提案されている。例えば、特開平 8 - 2 3 4 3 5 8 号公報においては、



有機酸のアルカリ塩の微粒子が分散した水系分散液中に硝酸銀を添加して得られた脂肪酸銀分散物を限外ろ過によって脱塩する方法が開示されている。さらにこの方法には、ポリビニールアルコールやゼラチンなどの水溶性保護コロイドを予め含有させてから限外ろ過操作を行なうことによって分散安定性を増大させる手段も含まれる。

しかしながら、この方法では、得られる脂肪酸銀粒子の粒子サイズを制御することが困難であり、熱現像画像記録材料に望まれる低カブリで黒化濃度が高く、ヘイズの低い性能を安定に提供するには至っていない。

【0014】

また、特開平9-127643号公報には、アルカリ金属塩溶液と硝酸銀溶液の同時計量添加により得られた脂肪酸銀分散物を透析や限外ろ過を用いて直接脱塩する方法が開示されている。この方法は、少なくとも脂肪酸銀塩の晶析時に得られた一次粒子を損なわずにそのまま感光層に導入する点では好ましい方法ではあるが、高塩濃度雰囲気下での粒子の凝集や分散液を濃縮する上での高粘化といった問題が解決されていないため、実用的な塗布液を得るための手段には至っていない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

これらの従来技術の問題点を考慮して、本発明は、有機酸銀塩を固形分として取出し再分散することなく、塗布面質の改善が図られた安定な分散物を製造する方法を提供することを課題とした。特に、限外ろ過時のろ過速度低下や濃縮による粘度増加を抑制する方法を提供することを課題とした。さらに本発明は、低カブリで黒化濃度が高く、ヘイズが低い熱現像画像記録材料およびその製造方法を提供することも課題とした。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者は鋭意検討を重ねた結果、限外ろ過濃縮前または限外ろ過濃縮中に分散操作を実施することにより、限外ろ過濃縮における粘度増加、ろ過速度低下、流路閉塞を抑えて、濃縮操作を効率化することができることを見だし、本発明

の有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法を提供するに至った。

すなわち本発明は、有機酸銀塩粒子を水系溶媒に分散してなる有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法であって、(1) 水、又は有機溶剤と水との混合溶液中に銀イオンを含む溶液、及び(2) 水、有機溶剤と水との混合溶液、又は有機溶剤中に有機酸のアルカリ金属塩を含む溶液又は懸濁液を反応させて有機酸銀塩を調製し、その後に分散剤の存在下で高圧ホモジナイザーまたは高速回転型ホモミキサーによる分散を行なった後に、限外ろ過によって副生成塩を除去することを特徴とする有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法を提供する。また、本発明は、有機酸銀塩粒子を水系溶媒に分散してなる有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法であって、(1) 水、又は有機溶剤と水との混合溶液中に銀イオンを含む溶液、及び(2) 水、有機溶剤と水との混合溶液、又は有機溶剤中に有機酸のアルカリ金属塩を含む溶液又は懸濁液を反応させて有機酸銀塩を調製し、その後に分散剤の存在下で高圧ホモジナイザーまたは高速回転型ホモミキサーによる分散を行なうのと並行して限外ろ過によって副生成塩を除去することを特徴とする有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法も提供する。

#### 【0017】

本発明の製造方法に使用する分散剤は、分子量が3000以下で、炭素数が8～40のアニオン性界面活性剤であることが好ましく、分散剤の濃度は分散質の1～30重量%、より好ましくは3～20質量%であることが望ましい。また、前記反応直後の有機酸銀塩粒子の濃度は1～10重量%であることが好ましく、前記限外ろ過による副生成塩除去後に、該限外ろ過によって濃縮することが好ましい。さらに、前記限外ろ過による副生成塩除去によって電気伝導度が $20 \mu S/cm$ 以上 $300 \mu S/cm$ 未満に達した後に、該限外ろ過によって分散物濃度を10～70重量%、より好ましくは20～50重量%に濃縮することが好ましい。

#### 【0018】

また本発明は、支持体の少なくとも一方の面に、有機酸銀塩、銀イオンのための還元剤、及びバインダーを含む熱現像画像記録材料の製造方法であって、上記の製造方法により製造された有機酸銀塩粒子の水分散物を含む画像形成層塗布液

を塗布する工程を含むことを特徴とする熱現像画像記録材料の製造方法を提供する。画像形成層塗布液は、感光性ハロゲン化銀と、バインダーとして25℃、相対湿度60%での平衡含水率が2質量%以下のポリマーをラテックスとして含有し、かつ該塗布液の溶媒の30質量%以上が水であることが好ましい。

本発明は、この製造方法により製造された熱現像画像記録材料も提供する。

なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を意味する。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下において、本発明の有機酸銀塩粒子水分散物の製造方法、熱現像画像記録材料およびその製造方法について詳細に説明する。

本発明の有機酸銀塩粒子水分散物の製造方法では、まず、(1)水、又は有機溶剤と水との混合溶液中に銀イオンを含む溶液(以下「銀イオン溶液」という)、及び(2)水、有機溶剤と水との混合溶液、又は有機溶剤中に有機酸のアルカリ金属塩を含む溶液又は懸濁液(以下「有機酸アルカリ金属塩液」という)を反応させて有機酸銀塩を調製する。

【0020】

本発明で用いる銀イオン溶液のイオン源として、水溶性銀塩を用いることができる。水溶性銀塩としては硝酸銀を用いることが好ましい。銀イオン溶液における銀イオン濃度は、0.03mol/L～6.5mol/Lが好ましく、0.1mol/L～5mol/Lがより好ましい。銀イオン溶液のpHは1～6が好ましく、pH1.5～4がより好ましい。pH調節のために、銀イオン溶液にはpH調整のために通常用いられる酸およびアルカリを加えることができる。

本発明で用いる銀イオン溶液の溶媒として、水、又は有機溶剤と水との混合溶液のいずれかを用いる。銀イオン溶液に用いる有機溶剤としては、水混和性であればその種類は特に制限されない。ただし、写真性能に支障をきたすものは好ましくない。好ましい有機溶剤は、水と混合しうるアルコール、アセトンであるが、特に炭素数4～6の第3アルコールを用いることが好ましい。炭素数4～6の第3アルコールを用いる場合は、銀イオン溶液の全体積に対し70容量%以下に

することが好ましく、50容量%以下にすることがより好ましい。また、銀イオン溶液の温度は1℃～60℃が好ましく、5℃～40℃がより好ましく、後述のように、銀イオン溶液と有機酸アルカリ金属塩液の第3アルコール水溶液とを同時添加する場合は5℃～15℃が最も好ましい。

## 【0021】

本発明で用いる有機酸アルカリ金属塩液を構成する有機酸としては、銀塩とした場合に光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成するものの中から選択する。有機酸として、特に炭素数10～30、好ましくは12～26の長鎖脂肪カルボン酸を用いることが好ましい。具体的には、セロチン酸、リグノセリン酸、ベヘン酸、エルカ酸、アラキジン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、カプロン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、リノール酸、酪酸及び樟脳酸、ならびにこれらの混合物を用いることが好ましい。

本発明で用いる有機酸アルカリ金属塩液を構成するアルカリ金属としては、ナトリウムやカリウムを挙げることができる。有機酸のアルカリ金属塩は、有機酸に水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等を添加することにより調製することができる。このとき、アルカリの量を有機酸の当量以下にして、未反応の有機酸を残存させることが好ましい。この場合の、残存有機酸量は全有機酸に対して3～5mol%であることが好ましく、3～30mol%であることがより好ましい。また、アルカリを所望の量以上に添加した後に、硝酸、硫酸等の酸を添加して、余剰のアルカリ分を中和させることにより調製してもよい。

## 【0022】

本発明で用いる有機酸アルカリ金属塩液の有機酸アルカリ金属塩濃度は、5～50質量%であることが好ましく、7～45質量%であることがより好ましく、10～40質量%であることが特に好ましい。本発明で用いる有機酸アルカリ金属塩液の溶媒は、水、有機溶剤、有機溶剤と水との混合溶液のいずれであってもよい。有機溶剤と水との混合溶液を用いる場合は、有機溶媒の量が水分の体積に対し3～70容量%であることが好ましく、5～50容量%であることがより好

ましい。この際、反応温度によって最適な溶媒組成が変わるため、トライアンドエラーで最適組成を決定することが望ましい。

本発明では、有機酸アルカリ金属塩液の溶媒として、液の均一性を高めるために炭素数4～6の第3アルコールと水との混合溶液を用いることが好ましい。第3アルコールの炭素数が6を超えると水との相溶性が低下して好ましくない場合がある。炭素数4～6の第3アルコールの中でも、最も水との相溶性のあるtert-ブタノールを用いることが最も好ましい。第3アルコール以外の他のアルコールは還元性を有し、有機酸銀塩形成時に弊害を生じるために好ましくない場合がある。混合溶液における第3アルコールの含有量は、混合溶液に含まれる水の体積に対し3～70容量%であることが好ましく、5～50容量%であることがより好ましい。

反応させるために添加する有機酸アルカリ金属塩液の温度は、有機酸アルカリ金属塩の結晶化、固化の現象を避けるために必要な温度に保っておくことが好ましい。具体的には、50℃～90℃が好ましく、60℃～85℃がより好ましく、65℃～85℃が最も好ましい。また、反応の温度を一定にコントロールするために、上記範囲から選ばれるある温度で一定にコントロールされることが好ましい。また、pH調節のために、有機酸アルカリ金属塩液にはpH調整のために通常用いられる酸およびアルカリを加えることができる。

#### 【0023】

本発明で用いる銀イオン溶液や有機酸アルカリ金属塩液には、例えば特開昭62-65035号公報の一般式(1)で示されるような化合物、特開昭62-150240号公報に記載されるような水溶性基含有Nヘテロ環化合物、特開昭50-101019号公報に記載されるような無機過酸化物、特開昭51-78319号公報に記載されるようなイオウ化合物、特開昭57-643号公報に記載されるようなジスルフィド化合物、また過酸化水素等を添加することができる。

#### 【0024】

銀イオン溶液と有機酸アルカリ金属塩液を反応させて有機酸銀を調製する方法としては、有機酸アルカリ金属塩溶液の入った反応容器に銀イオン溶液を徐々にあるいは急激に添加する方法、銀イオン溶液の入った反応容器に予め調製した有

機酸アルカリ金属塩溶液を徐々にあるいは急激に添加する方法、予め調製した銀イオン溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液を反応容器中に同時に添加する方法のいずれも用いることができる。

## 【 0 0 2 5 】

好ましい方法は、銀イオン溶液と有機酸アルカリ金属塩液とを反応容器内に同時に添加する時期が工程中に存在する方法（同時添加法）である。同時添加法によれば、有機酸銀塩の平均粒子サイズをコントロールし、分布を狭くすることができる。同時添加法による場合は、総添加量の 1 0 ~ 1 0 0 容量%が同時に添加されることが好ましく、3 0 ~ 1 0 0 容量%が同時に添加されることがより好ましく、5 0 ~ 1 0 0 容量%が同時に添加されることが特に好ましい。同時添加する際の銀イオン溶液と有機酸アルカリ金属塩液はほぼ同モルであることが好ましい。また、いずれかを先行して添加する場合は銀イオンを含む溶液を先行させる方が好ましい。先行度としては銀イオン溶液の総添加量の 0 ~ 5 0 容量%が好ましく、0 ~ 2 5 容量%が特に好ましい。また特開平 9 - 1 2 7 6 4 3 号公報等に記載のように反応中の反応液の p H ないしは銀電位を制御しながら添加する方法も好ましく用いることができる。

## 【 0 0 2 6 】

有機酸銀塩粒子を形成する方法としては、この他にも様々なアプローチがある。有機酸銀塩粒子を得るためには、一般に有機酸銀塩の反応場での溶解度を小さくすることが好ましい。また、本発明者の検討によると、銀イオン溶液や有機酸アルカリ金属塩液の添加時間が長くなるにつれ、形成される有機酸銀塩粒子のサイズが小さくなることが明らかになっている。目的とする粒子サイズの有機酸銀塩粒子を得るためには、反応時間をトライアンドエラーで決定する必要がある。また、本発明においては、反応直後の有機酸銀塩粒子の濃度は 1 ~ 1 0 重量%になるように反応条件を調整することが好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

銀イオン溶液および有機酸のアルカリ金属塩溶液の添加方式としては、例えば反応容器内の反応液面への添加、シャワー状添加、添加口を液中へ挿入する事による液中への添加、さらには反応液中に別部屋を設けてその中に添加する方法、

タンク外の配管中に静止型混合機を設けたり、攪拌機を具備した別容器を設けてその中に添加する方法、タンク外の配管中に反応液で満たされた混合攪拌容器を設置しその中に導く方式などあらゆる方式が使用できる。

本発明における有機酸銀の調製は、任意の好適な容器中に回分式または連続式にて行うことができる。反応容器中の攪拌は、粒子の要求される特性によって任意の方法で行うことができ、例えばアンカー翼、パドル翼のようなバルク攪拌型、ディゾルバー、ホモジナイザー等の乳化分散型、もしくはそれらの併用等のあらゆる方式が使用できる。

#### 【 0 0 2 8 】

反応容器中には、銀イオン溶液や有機酸アルカリ金属塩液の添加に先だってあらかじめ溶媒を入れておくことができる。あらかじめ入れておく溶媒として通常は水が用いられるが、銀イオン溶液および有機酸アルカリ金属塩液に用いられる有機溶剤との混合液も用いられる。いずれの場合においても、反応容器中の液の温度は、写真感光材料としての性能を向上させるために、 $5^{\circ}\text{C}$ ～ $70^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $10^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $20^{\circ}\text{C}$ ～ $45^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。反応の全行程にわたって前記温度から選ばれるある一定の温度にコントロールすることが好ましいが、前記温度範囲内でいくつかの温度パターンでコントロールすることも好ましい。なお、有機酸塩粒子を形成させるためには、銀イオン溶液、有機酸アルカリ金属塩液、あらかじめ反応場に準備しておく溶液の少なくとも一つに、有機酸のアルカリ金属塩がひも状会合体やミセルではなく、実質的に透明溶液となり得る量の有機溶剤を含有させておくことが好ましい。

#### 【 0 0 2 9 】

有機酸アルカリ金属塩液と反応容器中の液との温度差は、 $20^{\circ}\text{C}$ ～ $85^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $30^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。この場合、有機酸アルカリ金属塩液の温度の方が高いことが好ましい。これにより、高温の有機酸アルカリ金属塩液が反応容器中で急冷されて微結晶状に析出する速度と、水溶性銀塩との反応で有機酸銀塩化する速度を好ましくコントロールして、有機酸銀塩の結晶形態、結晶サイズ、結晶サイズ分布を好ましく制御することができる。

また同時に熱現像画像記録材料、特に熱現像感光材料用としての性能をより向上させることができる。

## 【0030】

例えば、本発明において好ましいりん片状の有機酸銀塩を調製するためは、銀イオン溶液と有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液とを反応容器内で反応させる（反応容器内の液に有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液を添加する工程を含む。）際に、反応容器内の液（先行して容器内に入れた銀イオン溶液であるか、または銀イオン溶液を先行することなく有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液とはじめから同時に添加する場合は、水又は水と第3アルコールとの混合溶媒であり、銀イオン溶液を先行して入れる場合においても水又は水と第3アルコールとの混合溶媒をあらかじめ入れておいてもよい。）と添加する有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液との温度差を20℃～85℃にすることが好ましい。有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液の添加中にこのような温度差を維持することによって、有機酸銀塩の結晶形態等が好ましく制御される。なお、第3アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでもよいが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、第3アルコールの使用量は有機酸銀調製時の溶媒としての水に対して質量比で0.01～10の範囲で任意に使用することができるが、0.03～1の範囲が好ましい。

## 【0031】

本発明の製造方法においては、銀イオン溶液と有機酸アルカリ金属塩液との反応後の銀／アルカリ金属比は1～20モル％アルカリ過剰であることが好ましく、1～10モル％アルカリ過剰であることが好ましい。また、反応直後の有機酸銀粒子の濃度は1～20質量％であることが好ましく、1～10質量％であることがより好ましい。

本発明において調製された有機酸銀塩粒子の球相当径は0.1～0.8 $\mu$ mである事が好ましく、0.1～0.6 $\mu$ mである事が更に好ましい。また、粒子の長辺／短辺が1～4である事が好ましく、1～3であることが更に好ましく、1





～2である事が特に好ましい。また、粒子のアスペクト比（主平面の粒子サイズ（円相当直径）／粒子の厚さ）は、2～30であることが好ましく、2～15である事が更に好ましい。また、粒子の厚さが0.01～0.20 μmであることが好ましく、0.01～0.15 μmであることが更に好ましい。以上の要件を満たした粒子を全粒子の投影面積の30～100%含む事が特徴であり、50～100%含む事が更に好ましく、70～100%含む事が特に好ましい。

#### 【0032】

有機酸銀塩の粒子サイズ分布は、できるだけ単分散であることが好ましい。粒子直径の標準偏差を粒子直径で割った値の100倍を変動係数とすると、有機酸銀塩粒子の粒子サイズの変動係数は20%以下が好ましく、18%以下がより好ましく、15%以下が特に好ましい。測定方法としては、例えば、液中に分散した有機酸銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積荷重平均直径）を得る動的光散乱法を用いることができる。

#### 【0033】

本発明の有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法では、銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液との反応により調製された有機酸銀塩粒子含有液に、分散剤の存在下で高圧ホモジナイザーまたは高速回転型ホモミキサーによる分散を行なった後、または行いながら、限外ろ過によって副生成塩を除去する点に特徴がある。

#### 【0034】

本発明の製造方法では、銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液との反応の開始前から限外ろ過開始前までの間に、分散剤を系内に添加する。添加方法は特に制限されず、例えば銀イオン含有溶液、有機酸アルカリ金属塩含有液、予め反応容器内に入れておく液の1～3種に含ませておくことができる。また、分散剤として別途添加してもよいし、さらに別の成分と混合して添加剤として添加してもよい。このような分散剤または添加剤として添加する場合は、溶媒として水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合物のいずれも用いることができる。これらの添加方法は任意に組み合わせて用いてもよい。

## 【 0 0 3 5 】

本発明で用いる分散剤としては、分子量 3 0 0 0 以下のアニオン性界面活性剤を用いることが好ましい。分子量としては 1 0 0 ~ 3 0 0 0 がより好ましく、1 0 0 ~ 2 0 0 0 が特に好ましい。好ましい分子量 3 0 0 0 以下の界面活性剤は、反応に用いられる水または水と有機溶媒の混合物（これらを「水性媒体」と呼ぶ場合がある。）に可溶性アニオン性界面活性剤で、形成した有機酸銀塩を分散可能で、かつ炭素数が 8 ~ 4 0、より好ましくは 1 2 ~ 4 0 である界面活性剤である。また、親水性基はカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩などのアニオン性基ならばいずれでもよいが、銀イオンを含む溶液と有機酸のアルカリ金属塩の溶液との反応から生ずる副生成塩による高いイオン強度雰囲気において分散安定性を付与する観点より、硫酸エステル塩もしくはスルホン酸塩が好ましく、少なくとも一つの芳香族基を有することがより好ましい。分子量 3 0 0 0 以下の分散剤の具体例として、テトラデカン 2, 3 - エン - 1 - スルホン酸ナトリウム（分子量 2 9 9）、ジイソブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸（分子量 3 5 7）、ナフタレンスルホン酸オリゴマー（平均分子量 1 2 5 0）などが挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

分子量 3 0 0 0 以下の界面活性剤の添加量は、用いる界面活性剤の種類や粒子サイズ等により異なり、得られる有機酸銀が凝集しない量であれば特に制限はない。通常は、分散質（有機酸銀塩）に対して 0. 1 ~ 3 0 質量% が好ましく、1 ~ 3 0 質量% がより好ましく、3 ~ 2 0 質量% であることが特に好ましい。また、有機酸銀塩粒子の生成速度に追従できる吸着速度を有するためには臨界ミセル濃度の 5 ~ 1 0 0 倍であることが好ましく、臨界ミセル濃度の 2 0 ~ 8 0 倍であることがより好ましい。分子量 3 0 0 0 以下の界面活性剤を導入するタイミングは上記のように特に制限されないが、親水的な有機酸のアルカリ金属塩が銀イオンと反応して疎水的な有機酸銀塩へと変化することより粒子同士が凝集しやすくなるため、銀イオンを含む溶液の添加終了以前であることが特に好ましい。

## 【 0 0 3 7 】

本発明の製造方法では、さらに分子量が 3 0 0 0 より大きい分散剤を併用する

こともできる。このような分散剤としては、ポリアクリル酸、ナフタレンスルホン酸ポリマー、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体などの合成アニオンポリマー；カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー；アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー；その他、ポリビニルアルコール（例えば、商品名：PVA-217，平均重合度：約1700）、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、あるいはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

## 【0038】

分子量が3000より大きい分散剤として、好ましくは非イオン性高分子分散剤を用いることができ、より好ましくは、有機酸銀塩を分散可能で、反応水性溶媒に可溶性非イオン性高分子分散剤であって、分子量が銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液との反応から生ずる副生成塩の脱塩に使用する限外ろ過膜の分画分子量の5倍～10倍を有するものが挙げられる。このような分散剤としては、ポリビニルアルコール，ポリビニルピロリドン，ヒドロキシプロピルセルロースが好ましく使用される。

分子量が3000より大きい分散剤、好ましくは非イオン性高分子分散剤の濃度は、有機酸銀塩に対して0.1～30質量%、特に0.5～30質量%の範囲が好ましい。分子量が3000より大きい分散剤、好ましくは非イオン性高分子分散剤の添加時期は特に限定されないが、有機酸銀塩反応の阻害を防止するために、有機酸銀塩の反応終了後であって、かつ脱塩操作完了前であることが好ましい。

## 【0039】

本発明とは異なり分散剤を系内に含まない場合、有機酸銀塩は極めて疎水的であるために、時間とともに粒子間架橋が進むばかりでなく、送液操作や限外ろ過膜を通過する際の剪断場や圧力場によって著しく凝集が進行してしまう。さらに、脱塩操作前の高いイオン強度雰囲気下では、有機酸銀塩粒子の表面電荷が遮蔽

され、さらに凝集しやすい状態となる。この状態を緩和するためには、粒子表面に存在する種の解離を促進する様にpHを高く設定することが望ましい。ところが、アルカリ雰囲気が高くなりすぎると酸化銀や不純物還元剤の作用を高まらせてカブリの原因となってしまう。よって、凝集防止のため、限外ろ過による脱塩操作においては電気電導度が2,000 $\mu$ S/cm未満、500 $\mu$ S/cm以上に達するまでは、分散液のpHを6以上、好ましくは6~8に保つ必要がある。本発明のように分散剤を用いる場合であっても、分散液のpHはこの範囲に制御しておくことが好ましい。

## 【0040】

本発明では、有機酸銀塩を分散剤の存在下で微細化手段を用いて微粒子分散化する。微細化手段としては、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、パンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル、高圧ホモジナイザー、超音波分散機などを挙げることができる。本発明の製造方法では、分散のために高圧ホモジナイザーまたは高速回転型ホモミキサーを少なくとも用いる。

## 【0041】

高圧ホモジナイザーとは、分散系を、高圧、高速で分散させる装置で、分散系に大きなせん断力かけるものである。分散流路の途中に高圧粉碎部を設けて、高圧、高速で分散させたり、分散液の流路の一部を狭めて、高圧、高速で分散液を通過させて分散、乳化及び粉碎を行ったり、分散液同士が分散流路の中で衝突させたりする。

高圧ホモジナイザーについては、一般には(a)分散質が狭間隙(75~350 $\mu$ m程度)を高圧、高速で通過する際に生じる「せん断力」、(b)高圧化の狭い空間で液-液衝突、あるいは壁面衝突させるときに生じる衝撃力は変化させずにその後の圧力降下によるキャビテーション力をさらに強くし、均一で効率のよい分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では、高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その

衝撃力で乳化・分散が行われる。上記液-液衝突としては、マイクロフルイダイザのY型チャンバー、特開平8-103642号公報に記載のような球形型の逆止弁を利用した球形チャンバーなどが挙げられ、液-壁面衝突としては、マイクロフルイダイザのZ型チャンバー等が挙げられる。使用圧力は一般には100~600 kg/cm<sup>2</sup>、流速は数m~30m/秒の範囲であり、分散効率を上げるために高速流部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したものも考案されている。このような装置の代表例としてゴーリンホモジナイザー（ゴーリン社製15MR-8TA、APV社製）、高圧ホモジナイザー（（株）イズミフードマシナリ社製）、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社製のマイクロフルイダイザー、みづほ工業（株）製のマイクロフルイダイザー、特殊機化工業（株）製のナノマイザー、ナノマイザー（株）製のナノマイザーLA53、コスモ計装社製のナノマイザー、ジーナス社製のジーナスPY等の高圧ホモジナイザーが挙げられる。特開平8-238848号公報、同8-103642号公報、米国特許第4533254号明細書にも記載されている。

有機酸銀塩は、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって、所望の粒子サイズに分散することができるが、流速が100m/秒~600m/秒、圧力降下時の差圧が200~3000 kg/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

#### 【0042】

高速回転型ホモミキサーとしては、特殊機化工業（株）製高速剪断混合機（商品名TKホモミキサー）、荏原製作所製マイルダーMDN303V等が挙げられる。回転数は分散機の容量と攪拌羽根の大きさ等により変わるが、1000~3000rpm程度が好ましい。

高圧下でこのような水分散液を高温にすることは、分散性・写真性の観点で好ましくなく、90℃を超えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなるとともに、カブリが高くなる傾向がある。従って、前記の高圧ホモジナイザー、高圧回転ホモミキサーで分散した後の工程、あるいはこれら工程に冷却装置を含み、このような水分散の温度が冷却工程により5℃~90℃の範囲に保たれていることが好ましく、さらに好ましくは5℃~80℃の範囲、特に5℃~65℃の

範囲に保たれていることが好ましい。冷却装置は、その所要熱交換量に応じて、2重管や3重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質などの好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、20℃の井水や冷凍機で処理した5～10℃の冷水、また、必要に応じて-30℃のエチレングリコール/水等の冷媒を使用することができる。

## 【0043】

本発明の製造方法では、このような分散を行った後か、あるいはこのような分散を行いながら、限外ろ過を行う。

本発明で行う限外ろ過の方法として、ハロゲン化銀乳剤の脱塩/濃縮に用いられる方法を採用することができる。例えば、リサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) No. 10208 (1972)、No. 13122 (1975) および No. 16351 (1977) に記載される方法を用いることができる。操作条件として重要な圧力差や流量は、大矢春彦著「膜利用技術ハンドブック」幸書房出版(1978)、p275に記載の特性曲線を参考に選定することができるが、目的の有機酸銀塩の水分散物を処理する上では、粒子の凝集やカブリを抑えるために最適条件を見いだす必要がある。

限外ろ過膜としては、すでにモジュールとして組み込まれた平板型、スパイラル型、円筒型、中空糸型、ホローファイバー型などが旭化成(株)、ダイセル化学(株)、(株)東レ、(株)日東電工などから市販されているが、総膜面積や洗浄性の観点より、スパイラル型もしくは中空糸型が好ましい。限外ろ過膜の素材としては、ポリスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリロニトリルなどがあり、モジュール形態としては、平膜、中空糸膜、チューブラー膜などが挙げられる。また、膜を透過することができる成分のしきい値の指標となる分画分子量は、用いている分散剤の分子量より決定する必要がある。本発明においては、4,000～50,000のものを用いることが好ましく、1,000～50,000のものを用いることがより好ましい。

## 【0044】

本発明では、反応直後の有機酸銀粒子の濃度を15～40質量%、好ましくは15～25質量%まで濃縮してから脱塩処理を行うことが好ましい。また、粒子形成後から脱塩操作が進むまでの液温は低く保つことが好ましい。これは、有機酸のアルカリ金属塩を溶解する際に用いる有機溶剤が、生成した有機酸銀粒子内に浸透している状態では、送液操作や限外ろ過膜を通過する際の剪断場や圧力場によって銀核が生成しやすいからである。このため、本発明では有機酸銀粒子分散物の温度を1～30℃、好ましくは5～25℃に保ちながら限外ろ過操作を行うことが望ましい。

## 【0045】

膜透過より損失する溶媒を補充する方法として、連続して溶媒を添加する定容式と断続的に分けて添加する回分式のいずれを採用してもよい。本発明では、脱塩処理時間が相対的に短い定容式を採用することが好ましい。こうして補充する溶媒には、イオン交換または蒸留して得られた純水（pH調整剤を含有してもよい）を用いるが、限外ろ過操作中に純水希釈で脱塩操作を行なうと分散剤濃度が低下し、凝集する場合がある。このため、界面活性剤濃度をある程度のレベルに保って凝集を抑制するために、界面活性剤を補充することが好ましい。特に、脱塩操作初期の高塩濃度雰囲気かつ、第3アルコールなどの有機溶剤が存在する間は、有機酸銀粒子が凝集しやすい状態にあるので、アニオン性界面活性剤の濃度は臨界ミセル濃度の5～100倍に保つことが望ましい。具体的には、漏れ出る界面活性剤の濃度を分光吸収や液体クロマトグラフで定量し、これと同じ濃度の溶液を補充液として連続的に添加してもよいし、それよりも高い濃度の界面活性剤溶液を断続的に添加してもよい。

## 【0046】

また、有機酸銀塩は極めて疎水的であるために、送液操作や限外ろ過膜を通過する際の剪断場や圧力場によって著しく凝集が進行してしまうことがある。さらに、脱塩操作初期の高いイオン強度雰囲気下では、有機酸銀塩粒子の表面電荷が遮蔽され、さらに凝集しやすい状態となる。この状態を緩和するために予め添加したアニオン性界面活性剤とは異なるアニオン性であり8～40の炭素数からなる疎水基を有する別のイオン性界面活性剤を脱塩操作中に添加する方法も本発明

の好ましい実施形態である。添加方法としては、前述の様に漏れ出る界面活性剤の濃度を分光吸収や液体クロマトグラフで定量し、これと同じ濃度の溶液を補充液として連続的に添加してもよいし、それよりも高い濃度の界面活性剤溶液を断続的に添加してもよい。

## 【0047】

限外ろ過膜の分画分子量が不明の場合は、用いる分散剤、好ましくはアニオン性界面活性剤溶液をろ過し、透過液に漏れ出る界面活性剤の濃度より阻止率を計算してもよい。アニオン性界面活性剤を用いる場合、その原液濃度を $C_i$ 、透過液に漏れ出る濃度を $C_o$ としたとき、限外ろ過膜の阻止率 $R$ は、以下の式で定義される。

$$R = (C_i - C_o) / C_i \times 100 \quad [\%]$$

本発明の方法における阻止率は、50%未満が好ましい。

## 【0048】

好ましい態様によれば、限外ろ過によって脱塩を行い、有機酸銀分散液の電気伝導度が低下した後、脱塩操作の完了前に分子量が3000より大きい分散剤、好ましくは非イオン性高分子分散剤を添加することができる。この時の電気伝導度は、 $2,000 \mu S/cm$ 以下が好ましい。この場合、分子量が3000以下のアニオン性界面活性剤を除去し、分子量が3000より大きい分散剤、好ましくは非イオン性高分子分散剤に置き換えるために、限外ろ過膜を透過したアニオン性界面活性剤溶液量に対応する量の純水を加える操作、いわゆる定溶希釈操作を2倍～10倍行うことが好ましい。

## 【0049】

さらに本発明では、脱塩進行に伴って電気伝導度が $1,000 \mu S/cm$ 未満に達した後に、使用している分散剤の貧溶媒を添加しながら限外ろ過操作を行うこともできる。低いイオン強度雰囲気では、粒子表面の電荷による安定化作用が発現するため、分散剤の保護作用を低下させても凝集は生じない。そればかりか、粒子間反発の増大により分散物全体の粘性が高くなり、ろ過操作が困難になる。これを回避するために分散剤の貧溶媒を添加することが望ましい。

## 【0050】



限外ろ過による副生成塩除去後に、分散液をさらに限外ろ過することによって濃縮することができる。特に限外ろ過による副生成塩除去によって電気伝導度が  $20 \mu\text{S}/\text{cm}$  以上  $300 \mu\text{S}/\text{cm}$  未満に達した後に、限外ろ過によって分散物濃度を  $10 \sim 70$  重量%、好ましくは  $20 \sim 50$  重量%に濃縮することができる。

## 【0051】

本発明においては、Ca、Mg、Ce、Al、Zn、Baから選ばれる金属イオンをハロゲン化物でない水溶性塩の形で添加することができる。具体的には、硝酸塩や硫酸塩の形で添加することが好ましい。Ca、Mg、Ce、Al、Zn、Baから選ばれる金属イオンの添加時期は特に限定されず、有機酸銀塩調製物の液中への添加、反応液中への事前添加、有機酸銀塩の形成中又は形成直後、あるいは塗布液調製の前後など塗布直前であればいずれの時期でもよい。添加量としては、有機酸銀塩  $1 \text{ mol}$  当たり  $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ mol}$  が好ましく、特に  $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol}$  が好ましい。

## 【0052】

有機酸銀塩の分散時に感光性ハロゲン化銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下する場合があるため、分散時には感光性ハロゲン化銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。分散される水分散液中での感光性ハロゲン化銀塩量は、その液中の有機酸銀塩  $1 \text{ mol}$  に対し  $0.1 \text{ mol}\%$  以下であり、積極的な感光性ハロゲン化銀塩の添加は行わなことが望ましい。

## 【0053】

調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

本発明における有機酸銀塩分散物は、少なくとも有機酸銀塩と水を含むものである。有機酸銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、効率的な塗膜の形成を考えた場合に、安定な塗布を行うためのレオロジー特性、ならびに乾燥水分量より決まる生産スピードより決定する必要がある。有機酸銀塩の全体に占

める割合は、10～70重量%であることが好ましく、特に20～50重量%であることが好ましい。

## 【0054】

本発明の製造方法にて調製された有機酸銀塩粒子の分散物は、水溶媒中で微細分散された後、感光性ハロゲン化銀塩水溶液と混合して感光性画像形成層の塗布液として供給されることが好ましい。このような塗布液を用いて熱現像画像記録材料を作製するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像画像記録材料が得られる。これに対し、高圧下で高速流に変換して有機酸銀塩を微細分散する時に感光性ハロゲン化銀塩が共存していると、カブリが上昇し、感度が著しく低下する場面があるので、高圧、高速化に変換して分散される水分散液は、実質的に感光性ハロゲン化銀塩を含まないことが望ましい。また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる場面がある。一方、感光性ハロゲン化銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機酸銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下する場面がある。

## 【0055】

本発明に用いることができる有機酸銀塩の形状としては特に制限はないが、鱗片状粒子、針状粒子、棒状粒子、平板状粒子が挙げられる。本発明においてはりん片状の有機酸銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の有機酸銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から  $a$ 、 $b$ 、 $c$  とした ( $c$  は  $b$  と同じであってもよい。) とき、短い方の数値  $a$ 、 $b$  で計算し、次のようにして  $x$  を求める。

$$x = b / a$$

このようにして200個程度の粒子について  $x$  を求め、その平均値  $x$  (平均) としたとき、 $x$  (平均)  $\geq 1.5$  の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは  $3.0 \geq x$  (平均)  $\geq 1.5$ 、より好ましくは  $2.0 \geq x$  (平均)  $\geq 2.0$  である。因みに針状とは  $1 \leq x$  (平均)  $< 1.5$  である。

## 【0056】

りん片状粒子において、 $a$  は  $b$  と  $c$  を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができ、 $a$  の平均は  $0.01 \mu\text{m} \sim 0.23 \mu\text{m}$  が好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.20 \mu\text{m}$  がより好ましい。 $c/b$  の平均は好ましくは  $1 \sim 6$ 、より好ましくは  $1.05 \sim 4$ 、さらに好ましくは  $1.1 \sim 3$ 、特に好ましくは  $1.1 \sim 2$  である。

## 【0057】

本発明において調製された有機酸銀塩粒子の球相当径は  $0.1 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$  である事が好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.6 \mu\text{m}$  である事が更に好ましい。また、粒子の長辺/短辺が  $1 \sim 4$  である事が好ましく、 $1 \sim 3$  であることが更に好ましく、 $1 \sim 2$  である事が特に好ましい。また、粒子のアスペクト比（主平面の粒子サイズ（円相当直径）/粒子の厚さ）は、 $2 \sim 30$  であることが好ましく、 $2 \sim 15$  である事が更に好ましい。また、粒子の厚さが  $0.01 \mu\text{m} \sim 0.20 \mu\text{m}$  である事が好ましく、 $0.01 \mu\text{m} \sim 0.15 \mu\text{m}$  であることが更に好ましい。以上の要件を満たした粒子を全粒子の投影面積の  $30\% \sim 100\%$  含む事が特徴であり、 $50\% \sim 100\%$  含む事が更に好ましく、 $70\% \sim 100\%$  含む事が特に好ましい。

## 【0058】

有機酸銀塩の粒子サイズ分布は、できるだけ単分散であることが好ましい。粒子直径の標準偏差を粒子直径で割った値の  $100$  倍を変動係数とすると、有機酸銀塩粒子の粒子サイズの変動係数は  $20\%$  以下が好ましく、より好ましくは  $18\%$  以下、更に好ましくは  $15\%$  以下である。測定方法としては、例えば、液中に分散した有機酸銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）を得る（いわゆる動的散乱法）ことができる。

## 【0059】

有機酸銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ（体積加重平均直径）は、例えば液中に分散した固体微粒子分散物にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。平均粒子サイズ  $0.05 \mu\text{m} \sim 10.0 \mu\text{m}$

mの固体微粒子分散物が好ましい。より好ましくは平均粒子サイズ0.1  $\mu\text{m}$  ~ 5.0  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは平均粒子サイズ0.1  $\mu\text{m}$  ~ 2.0  $\mu\text{m}$ である。

## 【0060】

有機酸銀塩と感光性ハロゲン化銀塩との混合比率は目的に応じて選択できるが、有機酸銀塩に対する感光性ハロゲン化銀塩の割合は1~30モル%の範囲が好ましく、さらに3~20モル%、特に5~15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機酸銀塩水分散液と2種以上の感光性ハロゲン化銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

有機酸銀塩は熱現像画像記録材料において所望の量で使用できるが、銀量として0.1~5  $\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは1~3  $\text{g}/\text{m}^2$ である。

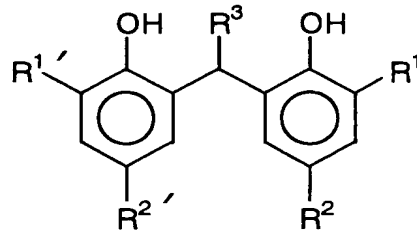
## 【0061】

本発明の熱現像画像記録材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であってよい。このような還元剤は、特開平11-65021号公報の段落番号[0043]~[0045]や、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第7ページ第34行~第18ページ第12行、特願2000-16661号明細書、同2000-208号明細書、特願2000-2428号明細書に記載されている。

本発明において、還元剤としてはビスフェノール類還元剤が好ましく、下記に好ましい具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

## 【0062】

【化 1】



	R <sup>1</sup>	R <sup>1'</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2'</sup>	R <sup>3</sup>
I-1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
I-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-11	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-12	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-13	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I-14	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-15	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-16	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>
I-17	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>11</sub> H <sub>21</sub>
I-18	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-19	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-20	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

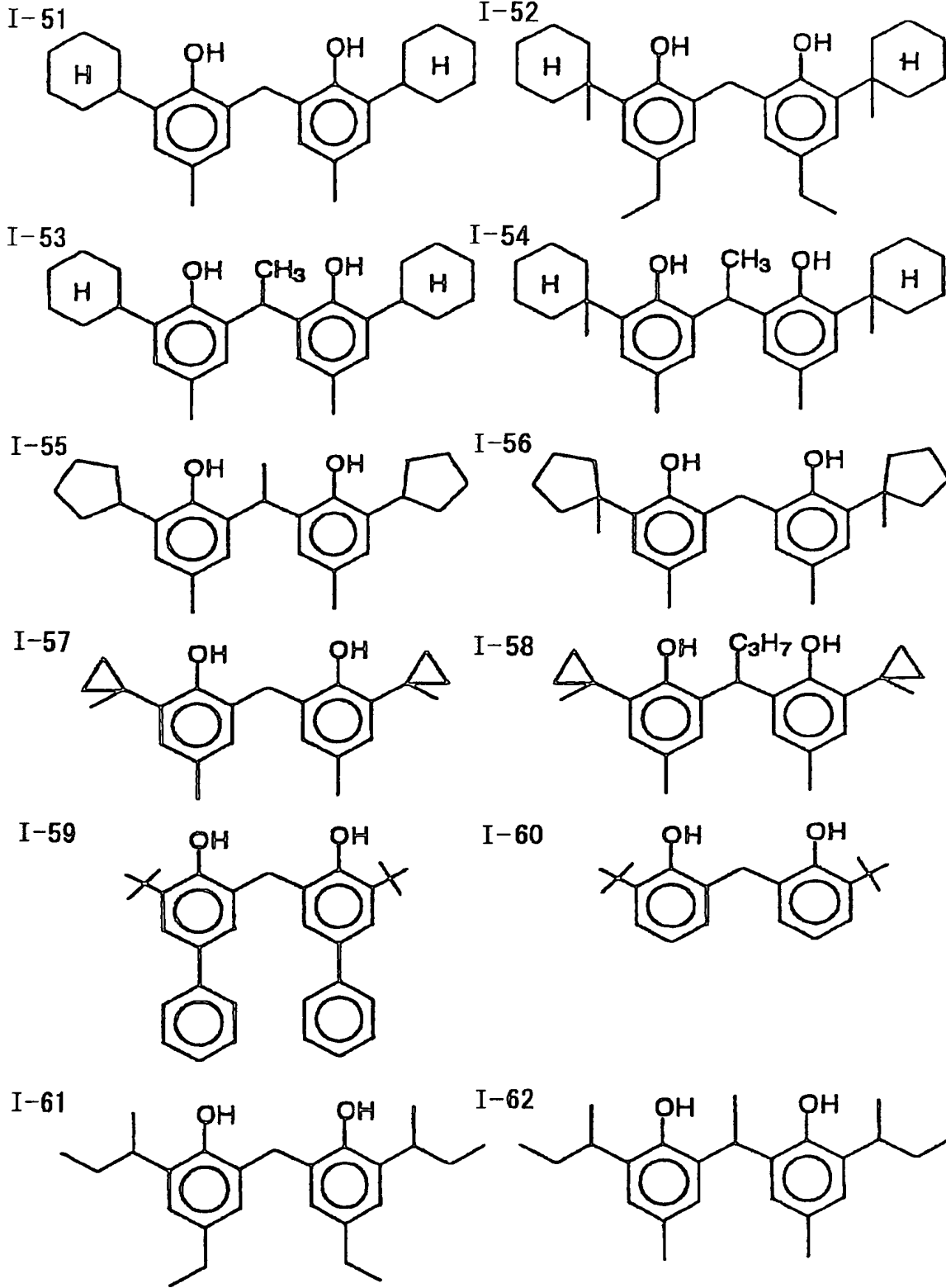
【0063】

【化 2】

	R <sup>1</sup>	R <sup>1'</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2'</sup>	R <sup>3</sup>
I-21	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
I-22	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
I-23	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
I-24	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-25	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
I-26	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I-27	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
I-28	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-29	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-30	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
I-31	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
I-32	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
I-33	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-34	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
I-35	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
I-36	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-37	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-38	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I-39	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
I-40	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-41	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-42	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I-43	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-44	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
I-45	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
I-46	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-47	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-48	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-49	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-50	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

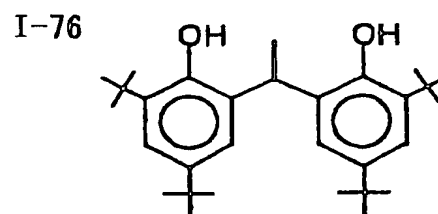
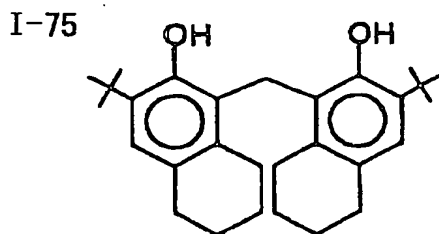
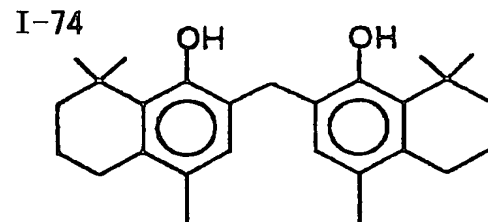
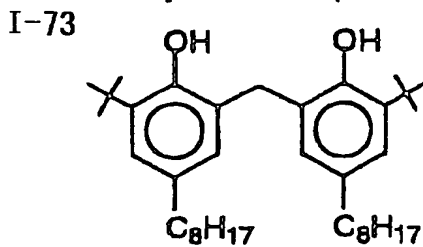
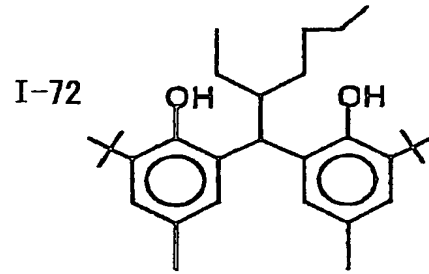
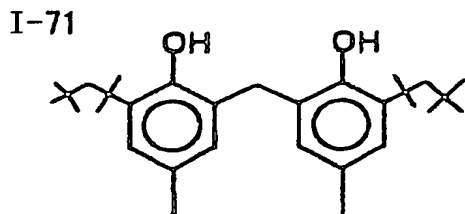
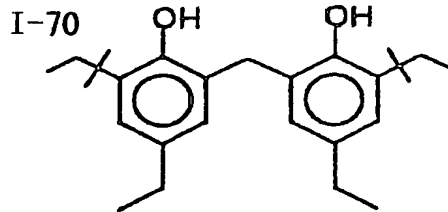
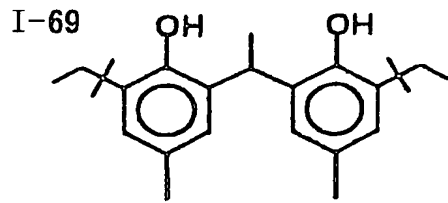
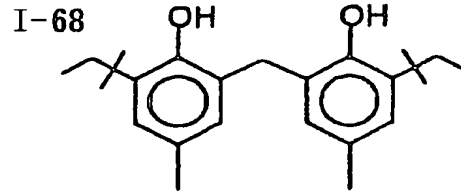
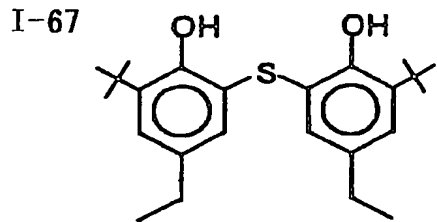
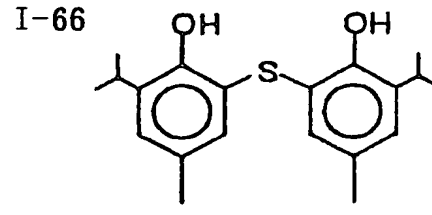
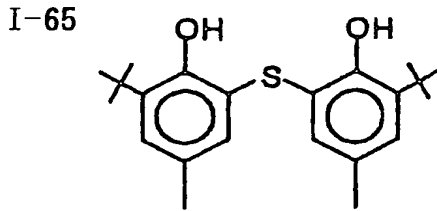
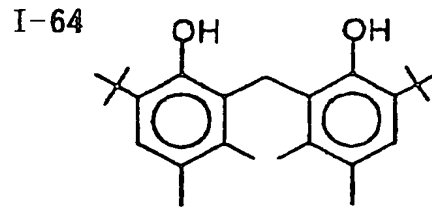
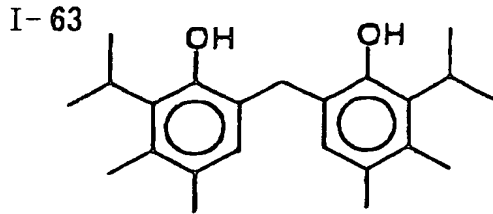
【0 0 6 4】

【化 3】



【0065】

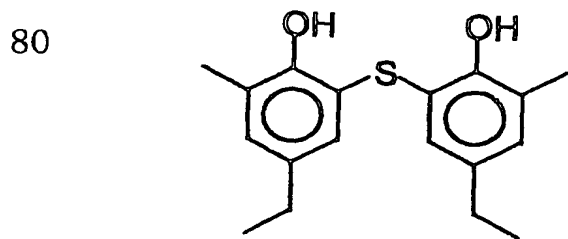
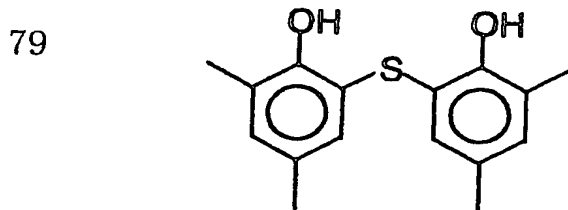
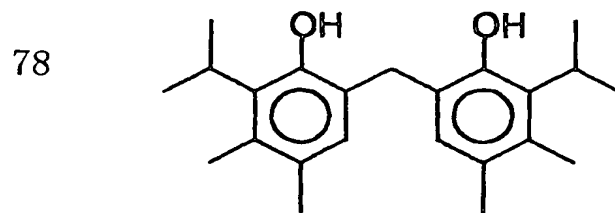
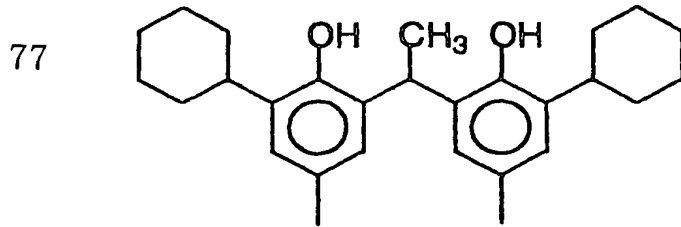
【化 4】





【0066】

【化5】



【0067】

本発明において還元剤の添加量は0.01~5.0 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1~3.0 g/m<sup>2</sup>であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5~50%モル含まれることが好ましく、10~40モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、熱現像画像記録材料に含有させてもよい。

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフオスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0068】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【0069】

本発明の熱現像画像記録材料では、現像促進剤として特願平11-73951号明細書に記載の式(A)で表されるフェノール誘導体が好ましく用いられる。

【0070】

本発明における還元剤が芳香族性の水酸基(-OH)を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R$ （RはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R$ （RはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R$ （RはH以外の置換基）のよ

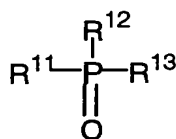
うにブロックされている。)を有する化合物である。

本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式 (II) で表される化合物である。

【0071】

【化6】

一般式 (II)



【0072】

一般式 (II) において  $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  および  $\text{R}^{13}$  はそれぞれ独立に、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよく、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  および  $\text{R}^{13}$  のうち任意の2つは互いに結合して環を形成してもよい。

$\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  および  $\text{R}^{13}$  が置換基を有する場合の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などが挙げられ、好ましくはアルキル基またはアリアル基であり、具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などが挙げられる。

【0073】

$\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  および  $\text{R}^{13}$  で表される基の具体例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などの置換または非置換アルキル基；フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフ

エニル基、4-tert-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などの置換または非置換アリール基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基などの置換または非置換アルコキシ基；フェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基などの置換または非置換アリールオキシ基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基などの置換または非置換アミノ基；2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-フランニル基、4-ピペリジニル基、8-キノリル基、5-キノリル基などのヘテロ環基が挙げられる。

## 【0074】

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は、好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基である。本発明の効果の点ではR<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>のうち一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点ではR<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>が同一の基であることが好ましい。

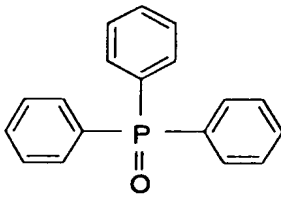
## 【0075】

以下に一般式(II)で表される化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

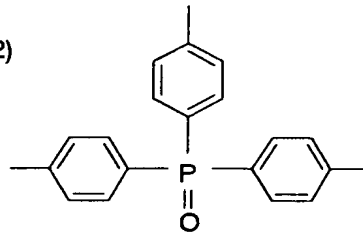
## 【0076】

【化 7】

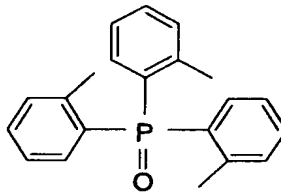
(II-1)



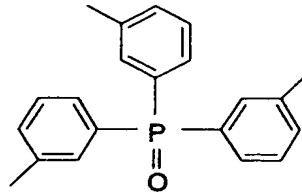
(II-2)



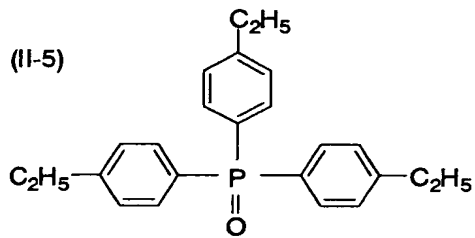
(II-3)



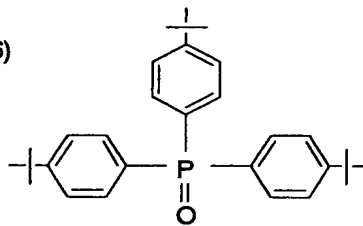
(II-4)



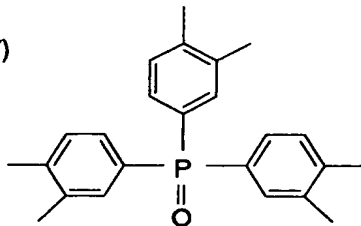
(II-5)



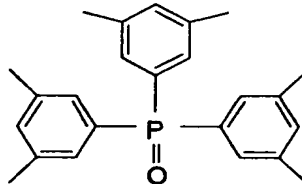
(II-6)



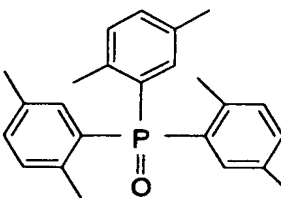
(II-7)



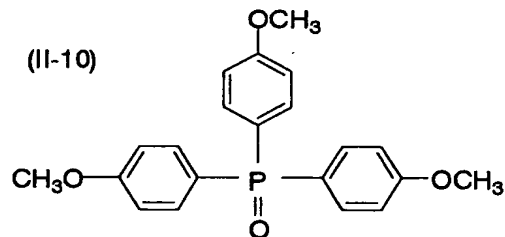
(II-8)



(II-9)

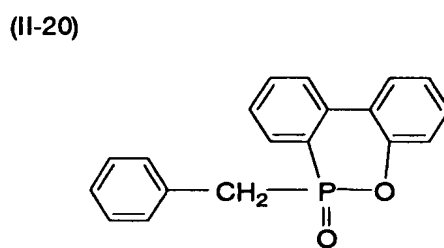
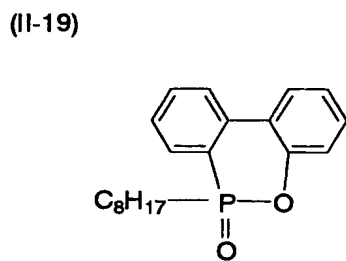
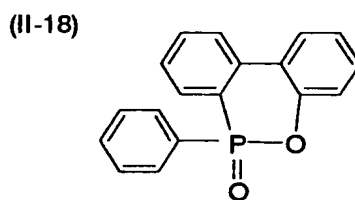
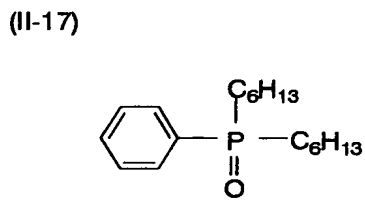
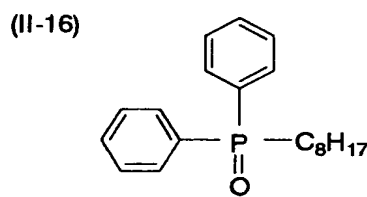
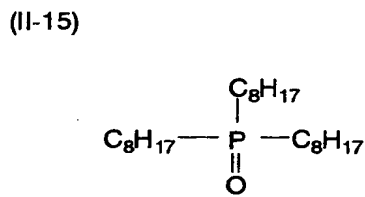
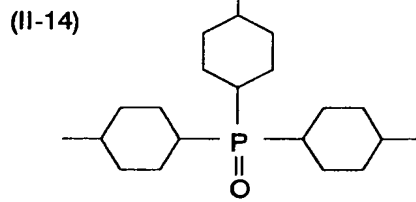
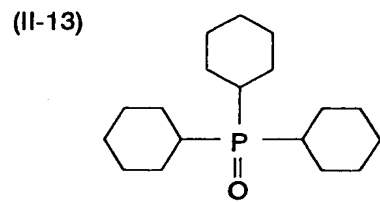
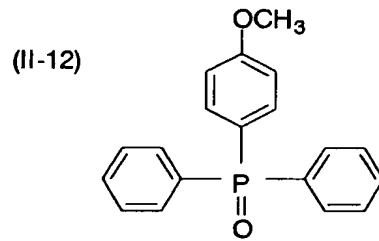
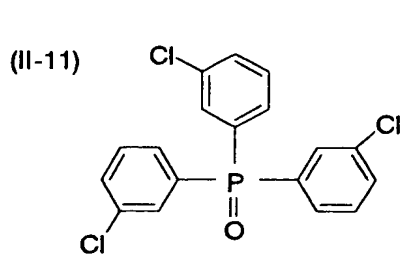


(II-10)



【0077】

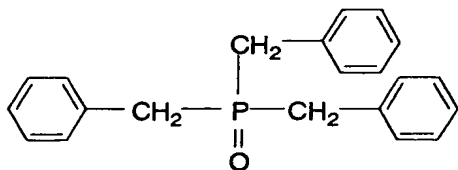
【化 8】



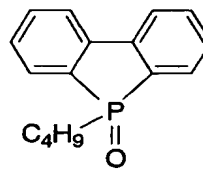
【0078】

【化 9】

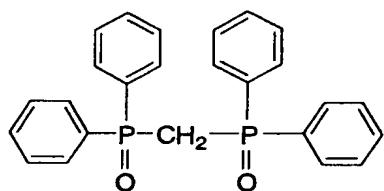
(II-21)



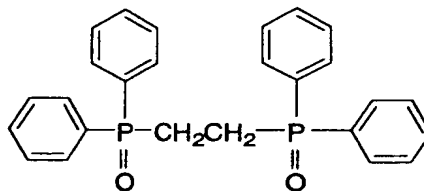
(II-22)



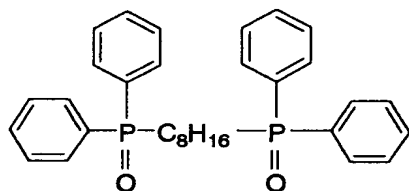
(II-23)



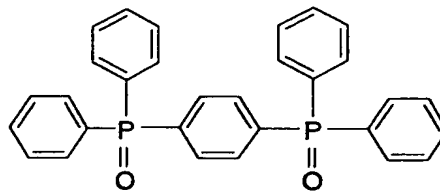
(II-24)



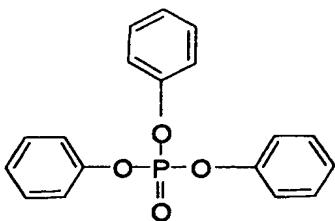
(II-25)



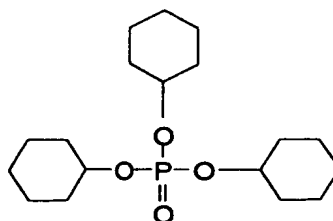
(II-26)



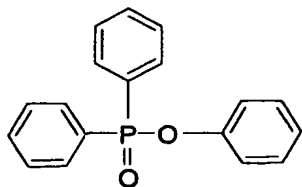
(II-27)



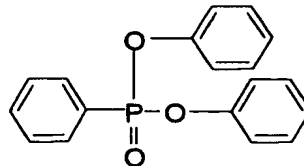
(II-28)



(II-29)



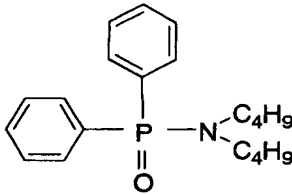
(II-30)



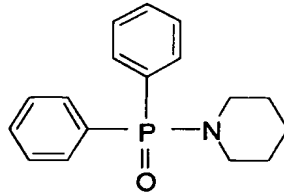
【 0 0 7 9 】

## 【化 1 0】

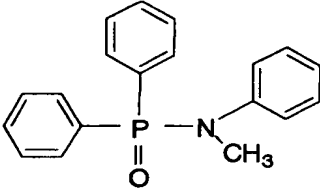
(II-31)



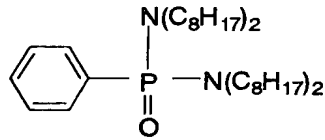
(II-32)



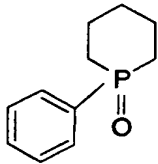
(II-33)



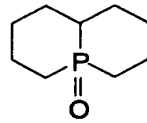
(II-34)



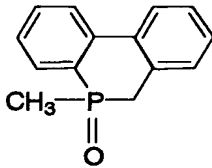
(II-35)



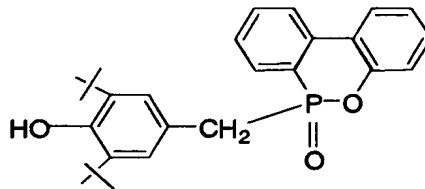
(II-36)



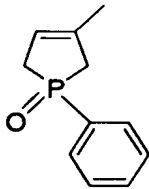
(II-37)



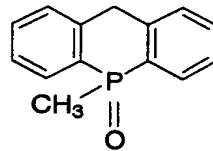
(II-38)



(II-39)



(II-40)



## 【0 0 8 0】

一般式 (II) の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、熱現像画像記録材料中で使用することができる。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式 (II) の





化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明の一般式 (II) の化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

一般式 (II) の化合物は還元剤に対して、1 ~ 200 モル% の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは 10 ~ 150 モル% の範囲で、さらに好ましくは 30 ~ 100 モル% の範囲である。

#### 【0081】

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくいものは 2 ~ 5 重構造であり、より好ましくは 2 ~ 4 重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

#### 【0082】

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー 1978 年 6 月の第 17029 号、および米国特許第 3,700,458 号明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平 11-119374 号公報公報の段落番号 [0217] ~ [0224] に記載されている方法、特願平 11-98708 号明細書、同 11-84182 号明細書に記載の方法も好ましい。

#### 【0083】

感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には 0.20  $\mu$ m 以下、より好ましくは 0.0

1  $\mu\text{m}$  ~ 0.15  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは 0.02  $\mu\text{m}$  ~ 0.12  $\mu\text{m}$  がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積（平板粒子の場合は主平面の投影面積）と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

## 【0084】

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い {100} 面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては 50% 以上が好ましく、65% 以上がより好ましく、80% 以上が更に好ましい。ミラー指数 {100} 面の比率は増感色素の吸着における {111} 面と {100} 面との吸着依存性を利用した T. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年) に記載の方法により求めることができる。

## 【0085】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$  などが挙げられる。本発明においては六シアノ Fe 錯体が好ましい。

## 【0086】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ(n-ブチル)アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

## 【 0 0 8 7 】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

## 【 0 0 8 8 】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-5}$  モル～ $1 \times 10^{-2}$  モルが好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-4}$  モル～ $1 \times 10^{-3}$  モルである。

## 【 0 0 8 9 】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

## 【 0 0 9 0 】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 9 6 質量%を添加した後から開始してもよく、9 8 質量%添加した後から開始するのがより好ましく、9 9 質量%添加した後が特に好ましい。

## 【 0 0 9 1 】

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄 (II) の銀塩は、AgI よりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

## 【 0 0 9 2 】

感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第 1 ～ 1 8 族までを示す）の第 8 族～第 1 0 族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第 8 族～第 1 0 族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム

ム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-9}$ モル $\sim 1 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号公報、特開平11-65021号公報の段落番号[0018]~[0024]、特開平11-119374号公報の段落番号[0227]~[0240]に記載されている。

## 【0093】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子(例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ )、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号公報の段落番号[0046]~[0050]、特開平11-65021号公報の段落番号[0025]~[0031]、特開平11-119374号公報の段落番号[0242]~[0250]に記載されている。

## 【0094】

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500~60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

## 【0095】

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号公報の段落番号[0103]~[0109]、特開平10-186572号公報の一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号公報の一般式(I)で表される色素及び段落番号[0106]、米国特許第5,510,236号明細書、同第3,871,887号明細書の実施例5に記載の色素、特開平2-96131号公報、特開昭59-

4 8 7 5 3 号公報に開示されている色素、欧州特許公開 E P 第 0 8 0 3 7 6 4 A 1 号公報の第 1 9 ページ第 3 8 行～第 2 0 ページ第 3 5 行、特願 2 0 0 0 - 8 6 8 6 5 号明細書、特願 2 0 0 0 - 1 0 2 5 6 0 号明細書等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2 種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、画像形成層のハロゲン化銀 1 モル当たり  $1 0^{-6}$  ～ 1 モルが好ましく、さらに好ましくは  $1 0^{-4}$  ～  $1 0^{-1}$  モルである。

## 【 0 0 9 6 】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開 E P 第 5 8 7, 3 3 8 号公報、米国特許第 3, 8 7 7, 9 4 3 号明細書、同第 4, 8 7 3, 1 8 4 号明細書、特開平 5 - 3 4 1 4 3 2 号公報、同 1 1 - 1 0 9 5 4 7 号公報、同 1 0 - 1 1 1 5 4 3 号公報等に記載の化合物が挙げられる。

## 【 0 0 9 7 】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平 7 - 1 2 8 7 6 8 号公報等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号公報の段落番号 [ 0 0 3 0 ] に記載の文献に記載の化合物、特開平 5 - 3 1 3 2 8 4 号公報中の一般式 (II), (III), (IV) で示される化合物がより好ましい。

## 【 0 0 9 8 】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1) 分光増感前、(2) 分光増感と同時、(3) 分光増感後、(4) 塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。

本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、温度としては40~95℃程度である。

## 【0099】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開EP第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

## 【0100】

本発明に用いられる熱現像画像記録材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.21logE以上の差を持たせることが好ましい。

## 【0101】

感光性ハロゲン化銀の添加量は、熱現像画像記録材料 $1\text{m}^2$ 当たりの塗布銀量で示して、 $0.03\sim 0.6\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、 $0.05\sim 0.4\text{g}/\text{m}^2$ であることがさらに好ましく、 $0.1\sim 0.4\text{g}/\text{m}^2$ であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は0.01モル~0.5モルが好ましく、0.02モル~0.3モルがより好ましい。

## 【0102】

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハ

ロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

## 【0103】

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前～直前、好ましくは60分前～10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. H a r n b y、M. F. E d w a r d s、A. W. N i e n o w著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

## 【0104】

本発明の有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

## 【0105】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能である場合に、特に25℃、相対湿度60%での平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に向する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5 mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

## 【0106】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げるができる。

## 【0107】

なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

## 【0108】

また「25℃、相対湿度60%における平衡含水率」とは、25℃、相対湿度60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの質量 $W^1$ と25℃で絶乾状態にあるポリマーの質量 $W^0$ を用いて以下のように表すことができる。

$$25^\circ\text{C}、\text{相対湿度}60\% \text{における平衡含水率} = \left\{ (W^1 - W^0) / W^0 \right\} \times 100$$

(質量%)

## 【0109】

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

## 【0110】

本発明のバインダーポリマーの25℃、相対湿度60%における平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%～1.5



質量%、さらに好ましくは0.02質量%～1質量%が望ましい。

## 【0111】

本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は1～50000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

## 【0112】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ(エステル)類、ゴム類(例えばSBR樹脂)、ポリ(ウレタン)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(オレフィン)類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは画像形成層(乳剤層)の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

## 【0113】

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げるができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。

## 【0114】

P-1; -MMA(70) - EA(27) - MAA(3) - のラテックス(分子量37000)

P-2; -MMA(70) - 2EHA(20) - St(5) - AA(5) - のラテックス(分子量40000)

P-3 ; -St (50) -Bu (47) -MAA (3) -のラテックス (分子量  
45000)

P-4 ; -St (68) -Bu (29) -AA (3) -のラテックス (分子量6  
0000)

P-5 ; -St (71) -Bu (26) -AA (3) -のラテックス (分子量6  
0000)

P-6 ; -St (70) -Bu (27) -IA (3) -のラテックス (分子量1  
20000)

P-7 ; -St (75) -Bu (24) -AA (1) -のラテックス (分子量1  
08000)

P-8 ; -St (60) -Bu (35) -DVB (3) -MAA (2) -のラテ  
ックス (分子量150000)

P-9 ; -St (70) -Bu (25) -DVB (2) -AA (3) -のラテッ  
クス (分子量280000)

P-10 ; -VC (50) -MMA (20) -EA (20) -AN (5) -AA  
(5) -のラテックス (分子量80000)

P-11 ; -VDC (85) -MMA (5) -EA (5) -MAA (5) -のラ  
テックス (分子量67000)

P-12 ; -Et (90) -MAA (10) -のラテックス (分子量12000  
)

P-13 ; -St (70) -2EHA (27) -AA (3) のラテックス (分子  
量130000)

P-14 ; -MMA (63) -EA (35) -AA (2) のラテックス (分子量  
33000)

【0115】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA ; メチルメタクリレート, E  
A ; エチルアクリレート, MAA ; メタクリル酸, 2EHA ; 2エチルヘキシル  
アクリレート, St ; スチレン, Bu ; ブタジエン, AA ; アクリル酸, DVB  
; ジビニルベンゼン, VC ; 塩化ビニル, AN ; アクリロニトリル, VDC ; 塩

化ビニリデン，Et；エチレン，IA；イタコン酸。

## 【0116】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635、46583、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811、814、821、820、857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（エステル）類の例としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリ（ウレタン）類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニル）類の例としては、G351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニリデン）類の例としては、L502、L513（以上旭化成工業（株）製）など、ポリ（オレフィン）類の例としては、ケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げることができる。

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

## 【0117】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との質量比は40：60～95：5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60～99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

## 【0118】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3～P-8、市販品であるLACSTAR-3307B、7

1 3 2 C、N i p o l L x 4 1 6 等が挙げられる。

【 0 1 1 9 】

本発明に用いるラテックスとしては、ガラス転移温度 (T g) が 1 0 ° C ~ 8 0 ° C の範囲にある場合が好ましく、より好ましくは 2 0 ° C ~ 6 0 ° C の範囲である。T g の異なるラテックスを 2 種以上ブレンドして使用する場合には、その質量平均 T g が上記の範囲にはいることが好ましい。

【 0 1 2 0 】

本発明の熱現像画像記録材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの 3 0 質量%以下、より好ましくは 2 0 質量%以下が好ましい。

【 0 1 2 1 】

本発明の有機銀塩含有層 (即ち、画像形成層) は、ポリマーラテックスとを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー / 有機銀塩の質量比が 1 / 1 0 ~ 1 0 / 1、更には 1 / 5 ~ 4 / 1 の範囲が好ましい。

【 0 1 2 2 】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された画像形成層 (感光性層、乳剤層) でもあり、このような場合の、全バインダー / ハロゲン化銀の質量比は 4 0 0 ~ 5、より好ましくは 2 0 0 ~ 1 0 の範囲が好ましい。

【 0 1 2 3 】

本発明の画像形成層の全バインダー量は 0. 2 ~ 3 0 g / m<sup>2</sup>、より好ましくは 1 ~ 1 5 g / m<sup>2</sup> の範囲が好ましい。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【 0 1 2 4 】

本発明において熱現像画像記録材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒 (ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。) は、水を 3 0 質量%以上含

む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある(数値は質量%)。

## 【0125】

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、特開平10-62899号公報の段落番号[0070]、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第20頁第57行~第21頁第7行に記載の特許のものが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号[0111]~[0112]に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号明細書の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号公報の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平11-90095号明細書、同11-89561号明細書、同11-205329号明細書、同11-205330号明細書に記載の有機ハロゲン化合物が好ましい。

## 【0126】

本発明において、カブリ防止剤を熱現像画像記録材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

## 【0127】

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報の段落番号[0113]の水銀(II)塩、同号公報の段落番号[0114]の安息香酸類、特願平11-87297号明細書の式(Z)で表されるサリチル酸誘導体、特願平1

1-23995号明細書の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号公報の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号公報の一般式(III)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

## 【0128】

本発明における熱現像画像記録材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報に記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号公報に記載の化合物、特開昭60-153039号公報に記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は熱現像画像記録材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル~2モルが好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル~0.5モルがさらに好ましい。

## 【0129】

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号公報にの段落番号[0067]~[0069]、特開平10-186572号公報の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号[0033]~[0052]、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第20ページ第36~56行、特願平11-273670号明細書等に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

## 【0130】

本発明の熱現像画像記録材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平 1 0 - 6 2 8 9 9 号公報の段落番号 [ 0 0 5 4 ] ~ [ 0 0 5 5 ]、欧州特許公開 EP 第 0 8 0 3 7 6 4 A 1 号公報の第 2 1 ページ第 2 3 ~ 4 8 行、特願平 1 0 - 2 1 3 4 8 7 号明細書に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば 4 - ( 1 - ナフチル ) フタラジノン、6 - クロロフタラジノン、5, 7 - ジメトキシフタラジノンおよび 2, 3 - ジヒドロ - 1, 4 - フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4 - メチルフタル酸、4 - ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば 4 - ( 1 - ナフチル ) フタラジン、6 - イソプロピルフタラジン、6 - t - ブチルフタラジン、6 - クロロフタラジン、5, 7 - ジメトキシフタラジンおよび 2, 3 - ジヒドロフタラジン）；フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。

## 【 0 1 3 1 】

本発明の画像形成層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号公報の段落番号 [ 0 1 1 7 ]、超硬調画像形成のための超硬調化剤やその添加方法や量については、同号公報の段落番号 [ 0 1 1 8 ]、特開平 1 1 - 2 2 3 8 9 8 号公報の段落番号 [ 0 1 3 6 ] ~ [ 0 1 9 3 ]、特願平 1 1 - 8 7 2 9 7 号明細書の式 ( H )、式 ( 1 ) ~ ( 3 )、式 ( A )、( B ) の化合物、特願平 1 1 - 9 1 6 5 2 号明細書の記載の一般式 ( III ) ~ ( V ) の化合物（具体的化合物：化 2 1 ~ 化 2 4）、硬調化促進剤については特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号公報の段落番号 [ 0 1 0 2 ]、特開平 1 1 - 2 2 3 8 9 8 号公報の段落番号 [ 0 1 9 4 ] ~ [ 0 1 9 5 ] に記載されている。

## 【 0 1 3 2 】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀 1 モル当たり 5 ミリモル以下、さらには 1 ミリモル以下で含有することが好ましい。

## 【 0 1 3 3 】

本発明の熱現像画像記録材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水

和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げるができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げるができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（熱現像画像記録材料  $1 \text{ m}^2$ あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、 $0.1 \sim 500 \text{ mg} / \text{m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 100 \text{ mg} / \text{m}^2$ がより好ましい。

#### 【0134】

本発明における熱現像画像記録材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号公報の段落番号[0119]～[0120]に記載されている。

本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール（PVA）を用いることも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン（例えば新田ゼラチン750）、フタル化ゼラチン（例えば新田ゼラチン801）など使用することができる。PVAとしては、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが挙げられる。保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体  $1 \text{ m}^2$ 当たり）としては $0.3 \sim 4.0 \text{ g} / \text{m}^2$ が好ましく、 $0.3 \sim 2.0 \text{ g} / \text{m}^2$ がより好ましい。

#### 【0135】

特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像画像記録材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稻



垣寛編集、高分子刊行会発行（1978）」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993）」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970）」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（50質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5質量%）／ブタジエン（47.5質量%）／イタコン酸（5質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9質量%）／2-エチルヘキシルアクリレート（25.4質量%）／スチレン（8.6質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（64.0質量%）／スチレン（9.0質量%）／ブチルアクリレート（20.0質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.0質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号[0021]～[0025]に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号[0027]～[0028]に記載の技術、特願平10-199626号明細書の段落番号[0023]～[0041]に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%～90質量%が好ましく、特に20質量%～80質量%が好ましい。

表面保護層（1層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体1m<sup>2</sup>当たり）としては0.3～5.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3～2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0136】

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は30℃～65℃がよく、さらに好ましい温度は35℃～60℃未満、より好ましい温度は35℃～55℃である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃～65℃で維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩

が混合されていることが好ましい。

## 【0137】

本発明の画像形成層は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層で構成する場合は有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。二層以上で構成する場合は、第1画像形成層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第2画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各画像形成層（乳剤層）は、一般に、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、各画像形成層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

## 【0138】

本発明の画像形成層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC. I. Pigment Blue 60、C. I. Pigment Blue 64、C. I. Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについては国際公開WO98/36322号公報、特開平10-268465号公報、同11-338098号公報等に詳細に記載されている。

## 【0139】

本発明の熱現像画像記録材料においては、アンチハレーション層を画像形成層に対して光源から遠い側に設けることができる。

## 【0140】

熱現像画像記録材料は一般に、画像形成層（感光性層）に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から（1）画像形成層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる保護層、（2）複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、（3）画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層

、(4) 画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、(1) または (2) の層として熱現像画像記録材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3) または (4) の層として熱現像画像記録材料に設けられる。

## 【0141】

アンチハレーション層については特開平11-65021号公報の段落番号[0123]～[0124]、特開平11-223898号公報、同9-230531号公報、同10-36695号公報、同10-104779号公報、同11-231457号公報、同11-352625号公報、同11-352626号公報等に記載されている。

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号公報等に記載されている。

## 【0142】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度(吸光度)が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1g/m<sup>2</sup>程度である。

## 【0143】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像画像記録材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平 1 1 - 3 5 2 6 2 6 号公報に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を 3 °C ( d e g ) 以上低下させる物質 ( 例えば、ジフェニルスルホン、4 - クロロフェニル ( フェニル ) スルホン ) を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

## 【 0 1 4 4 】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で 3 0 0 ~ 4 5 0 n m に吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭 6 2 - 2 1 0 4 5 8 号公報、同 6 3 - 1 0 4 0 4 6 号公報、同 6 3 - 1 0 3 2 3 5 号公報、同 6 3 - 2 0 8 8 4 6 号公報、同 6 3 - 3 0 6 4 3 6 号公報、同 6 3 - 3 1 4 5 3 5 号公報、特開平 0 1 - 6 1 7 4 5 号公報、特願平 1 1 - 2 7 6 7 5 1 号明細書などに記載されている。

このような着色剤は、通常、 $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 1 \text{ g/m}^2$  の範囲で添加され、添加する層としては画像形成層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

## 【 0 1 4 5 】

本発明における熱現像画像記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤を含む画像形成層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

## 【 0 1 4 6 】

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号公報の段落番号 [ 0 1 2 6 ] ~ [ 0 1 2 7 ] に記載されている。マット剤は熱現像画像記録材料  $1 \text{ m}^2$  当たりの塗布量で示した場合、好ましくは  $1 \sim 4 0 0 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは  $5 \sim 3 0 0 \text{ mg/m}^2$  である。

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が 3 0 秒 ~ 2 0 0 0 秒が好ましく、特に 4 0 秒 ~ 1 5 0 0 秒が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格 ( J I S ) P 8 1 1 9 「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」および T A P P I 標準法 T 4 7 9 により容易に求めることができる。

## 【 0 1 4 7 】



本発明においてバック層のマット度としてはバック平滑度が10秒～1200秒が好ましく、20秒～800秒が好ましく、さらに好ましくは40秒～500秒である。

## 【0148】

本発明において、マット剤は熱現像画像記録材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

## 【0149】

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号公報の段落番号[0128]～[0130]に記載されている。

## 【0150】

本発明の熱現像画像記録材料は、熱現像処理前の膜面pHが6.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは5.5以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号[0123]に記載されている。

## 【0151】

本発明の画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT. H. James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION” (Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977年刊) 77頁～87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号明細書などのエポキ

シ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

## 【0152】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前～直前、好ましくは60分前～10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harney、M. F. Edwards、A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

## 【0153】

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号公報の段落番号[0132]、溶剤については同号公報の段落番号[0133]、支持体については同号公報の段落番号[0134]、帯電防止又は導電層については同号公報の段落番号[0135]、カラー画像を得る方法については同号公報の段落番号[0136]に、滑り剤については特開平11-84573号公報の段落番号[0061]～[0064]や特願平11-106881号明細書の段落番号[0049]～[0062]記載されている。

## 【0154】

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像画像記録材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号公報の実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号公報の水溶性ポリエステル、同10-186565号公報のスチレンブタジエン共重合体、特願平11-106881号明細書の段落番号[0063]～[0080]の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層

若しくは下塗りについて特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報、特開平11-84573号公報の段落番号[0040]～[0051]、米国特許第5,575,957号明細書、特開平11-223898号公報の段落番号[0078]～[0084]に記載の技術を適用することができる。

【0155】

熱現像画像記録材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像画像記録材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0156】

熱現像画像記録材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、画像形成層（感光性層）あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開WO98/36322号公報、欧州特許公開EP803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

【0157】

本発明における熱現像画像記録材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Peter M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”（CHAPMAN & HALL社刊、1997年）399頁～536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b. 1にある。また、所望により同書399頁～536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

る。

## 【0158】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ、25℃で測定される。ここで、本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 $0.1\text{ S}^{-1}$ における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ が好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。また、剪断速度 $1000\text{ S}^{-1}$ においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ が好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。

## 【0159】

チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比を大きくすること、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

## 【0160】

本発明の熱現像画像記録材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公開EP803764A1号公報、欧州特許公開EP883022A1号公報、国際公開WO98/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-281637、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号公報～同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同



10-197985号公報～同10-197987号公報、同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-109547号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号公報～同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報、同11-223898号公報、同11-352627号公報も挙げられる。

## 【0161】

本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像画像記録材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましく、10～40秒が特に好ましい。

## 【0162】

熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号公報に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像画像記録材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像画像記録材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像画像記録材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像画像記録材料が加熱されることでの熱現像画像記録材料の支

持体形状の変化を押さえることもできる。

【0163】

本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー（ $Ar^+$ 、 $He-Ne$ ）、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。

【0164】

露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。FM-DPLに関しては、Fuji Medical Review No. 8, page 39～55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像画像記録材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像画像記録材料としても適用することができる。

【0165】

本発明の熱現像画像記録材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0166】

【実施例】

以下に実施例および試験例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

【0167】

<比較例1>

《有機酸銀塩の水分散物Aの調製》

ベヘン酸（ヘンケル社製、Edenor C22-85R）876 g、蒸留水4,230 ml、tert-ブタノール1,200 mlを75℃で攪拌しながら5 mol/LのNaOH水溶液492 mlを5分かけて添加した後に、60分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀404 gの水溶液（pH 4.0）2,062 mlを用意し、10℃に保温した。6,350 mlの蒸留水と300 mlのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先の硝酸銀水溶液の全量を一定流量で添加し、7分経過後、次いでベヘン酸ナトリウム溶液の全量を一定流量で添加した。この時の添加時間は硝酸銀水溶液、ベヘン酸ナトリウム溶液それぞれ60分と62分であった。したがって、最後の9分間はベヘン酸ナトリウム溶液が単独で添加されている。添加終了後にジイソブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム20質量%水溶液を216 ml添加した。そのまま20分間攪拌しながら放置し、25℃に降温した。得られた有機酸銀塩の水分散物のpHは、6.3であった。

## 【0168】

得られた有機酸銀塩の水分散物を図1に示す限外ろ過装置に移液し脱塩処理を行った。使用した限外ろ過膜モジュールは、旭化成製ACP-1050（中空糸膜）である。ろ過方式はクロスフローを用いた。送液流量は12リットル/分、平均ろ過圧力は1.5 Kg f/cm<sup>2</sup>、操作温度は20℃とした。脱塩処理開始時の有機酸銀濃度はおよそ5.4質量%であったが、処理の進行に伴って濃度は10質量%まで上昇した。濃度が10質量%になった時点で、定容希釈水の添加を始めた。定容希釈水としては、分散剤濃度が一定になるようにジイソブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム水溶液（濃度0.3質量%）を用いた。脱塩処理中も連続してpHのモニターリングを行い、設定値を維持した。電気電導度が300 μS/cm未満になったところでpH調整を中止し、希釈水の補充を止め、濃縮処理に移行した。固形分濃度25質量%になるまで濃縮を行った。濃縮終点におけるろ過速度を測定した。また、濃縮後に得られた有機酸銀塩の水分散物Aの粘度をB型粘度計を用いて測定した。固形分濃度の測定には、京都電子社製デジタル比重計DA-300型を用い、最終的には絶乾重量より検定した。

## 【0169】

＜実施例 1＞

《有機酸銀塩の水分散物 B の調製》

有機酸銀塩の水分散物 A と同様にベヘン酸ナトリウムと硝酸銀溶液の添加を行った。

得られた有機酸銀塩の水分散物を分散機（商品名：マイクロフルダイザー M-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Z インタラクションチャンバー使用）の圧力を  $600 \text{ kg/cm}^2$  に調節して処理した。

次に図 1 に示す限外ろ過装置に移液し、比較例 1 と同じ方法で脱塩処理と濃縮を行って有機酸銀塩の水分散物 B を得た。

【0170】

＜実施例 2＞

《有機酸銀塩の水分散物 C の調製》

有機酸銀塩の水分散物 A と同様にベヘン酸ナトリウムと硝酸銀溶液の添加を行った。

得られた有機酸銀塩の水分散物を図 2 に示す装置で分散と限外ろ過脱塩を同時に行なった。

使用した分散装置は回転型分散器（荏原製作所製マイルダー MDN303V）で回転数を 15,000 rpm にして、 $10^\circ\text{C}$  の水を冷却水として外側を冷却しながら処理した。送液流量は 4 リットル/分に設定した。

使用した限外ろ過膜モジュール、ろ過条件、その後の濃縮条件はすべて比較例 1 と同じにして、有機酸銀塩の水分散物 C を得た。

【0171】

有機酸銀塩の水分散物 A～C の調製条件等を表 1 にまとめて示した。以下の表 1 から明らかのように、本発明にしたがって限外ろ過濃縮前または限外ろ過濃縮中に分散処理を行なうことにより、濃縮終点での粘度を低く抑え、ろ過速度を高く維持することができることが確認された。

【0172】

【表 1】

	分散装置	濃縮終点の状態		有機酸銀の状態	
		粘度 (Pa·s)	ろ過速度 (L/m <sup>2</sup> h)	粒子形状	平均粒子径 (μm)
A (比較例)	—	0.113	5	鱗片状	0.68
B (本発明)	高圧ホモジナイザー	0.012	20	鱗片状	0.61
C (本発明)	回転型分散器	0.011	22	鱗片状	0.62

【0173】

## 〈実施例3〉

本実施例において、実施例1および2で製造した有機酸銀塩を用いて熱現像画像記録材料を調製した。

【0174】

## 《PET支持体の作成》

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度 $IV = 0.66$ （フェノール/テトラクロロエタン=6/4（質量比）中25℃で測定）のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で熔融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4\text{ kg/cm}^2$ で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0175】

## 《表面コロナ処理》

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375\text{ kV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

## 【0176】

## 《下塗り支持体の作成》

(下塗層塗布液の作成)

処方1. (感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ペスレジンA-515GB(30質量%溶液)	234g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5、10質量%溶液)	21.5g
綜研化学(株)製、MP-1000 (ポリマー微粒子、平均粒径0.4 $\mu$ m)	0.91g
蒸留水	744ml

## 【0177】

処方2. (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固形分40質量%、スチレン/ブタジエン質量比=68/32)	158g
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩 (8質量%水溶液)	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

## 【0178】

処方3. (バック面側第2層用)

SnO <sub>2</sub> /SbO (9/1質量比、平均粒径0.038 $\mu$ m、17質量%分散物)	84g
ゼラチン(10質量%水溶液)	89.2g
信越化学(株)製、メトローズTC-5(2質量%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製、MP-1000	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
NaOH(1質量%)	6ml
プロキセル(ICI社製)	1ml
蒸留水	805ml

【0179】

(下塗り支持体の作成)

上記厚さ175 $\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に上記下塗り塗布液処方1をワイヤーバーでウエット塗布量が6.6 $\text{ml}/\text{m}^2$ (片面当たり)になるように塗布して180 $^{\circ}\text{C}$ で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方2をワイヤーバーでウエット塗布量が5.7 $\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して180 $^{\circ}\text{C}$ で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方3をワイヤーバーでウエット塗布量が7.7 $\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して180 $^{\circ}\text{C}$ で6分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0180】

《バック面塗布液の調製》

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)

塩基プレカーサー化合物11を64g、ジフェニルスルホン28gおよび花王(株)製界面活性剤デモールN 10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2 $\mu\text{m}$ の塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

【0181】

(染料固体微粒子分散液の調製)

シアニン染料化合物13を9.6gおよびp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2 $\mu\text{m}$ の染料固体微粒子分散液を得た。

【0182】

(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)70g、上記染料固体微粒子分散液56g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ8 $\mu\text{m}$ )1.5g、ベンゾイソチアゾ

リノン 0.03 g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム 2.2 g、青色染料化合物 14 を 0.2 g、黄色染料化合物 15 を 3.9 g、水を 844 ml 混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

## 【0183】

## (バック面保護層塗布液の調製)

容器を 40℃ に保温し、ゼラチン 50 g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム 0.2 g、N, N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド) 2.4 g、tert-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム 1 g、ベンゾイソチアゾリノン 30 mg、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩 37 mg、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキサイド平均重合度 15] 0.15 g、 $C_8F_{17}SO_3K$  32 mg、 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4SO_3Na$  64 mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合質量比 5/95) 8.8 g、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) 0.6 g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして 1.8 g、水を 950 ml 混合してバック面保護層塗布液とした。

## 【0184】

## 《ハロゲン化銀乳剤 1 の調製》

蒸留水 1421 ml に 1 質量% 臭化カリウム溶液 3.1 ml を加え、さらに 0.5 mol/L 濃度の硫酸を 3.5 ml、フタル化ゼラチン 31.7 g を添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、34℃ に液温を保ち、硝酸銀 22.22 g に蒸留水を加え 95.4 ml に希釈した溶液 A と臭化カリウム 15.9 g を蒸留水にて容量 97.4 ml に希釈した溶液 B を一定流量で 45 秒間かけて全量添加した。その後、3.5 質量% の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンツイミダゾールの 10 質量% 水溶液を 10.8 ml 添加した。さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 317.5 ml に希釈した溶液 C と臭化カリウム 45.8 g を蒸留水にて容量 400 ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 20 分間かけて全量添加し、溶液 D は pAg を 8.1 に維持しながらコ



ントロールダブルジェット法で添加した。銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-4}$  モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液 C および溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 C の添加終了の 5 秒後に六シアニ化鉄 (II) カリウム水溶液を銀 1 モル当たり  $3 \times 10^{-4}$  モル全量添加した。0.5 mol/L 濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 mol/L 濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整し、pAg 8.0 のハロゲン化銀分散物を作成した。

## 【0185】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら 38℃ に維持して、0.34 質量%の 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を 5 ml 加え、40 分後に分光増感色素 A のメタノール溶液を銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-3}$  モル加え、1 分後に 47℃ に昇温した。昇温の 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀 1 モルに対して  $7.6 \times 10^{-5}$  モル加え、さらに 5 分後にテルル増感剤 B をメタノール溶液で銀 1 モル当たり  $1.9 \times 10^{-4}$  モル加えて 91 分間熟成した。N, N'-ジヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの 0.8 質量%メタノール溶液 1.3 ml を加え、さらに 4 分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀 1 モル当たり  $3.7 \times 10^{-3}$  モル及び 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀 1 モルに対して  $4.9 \times 10^{-3}$  モル添加して、ハロゲン化銀乳剤 1 を作成した。

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 0.046  $\mu$ m、球相当径の変動係数 20% の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。この粒子の {100} 面比率は、クベルカムンク法を用いて 80% と求められた。

## 【0186】

## 《ハロゲン化銀乳剤 2 の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、粒子形成時の液温 34℃ を 49℃ に変更し、溶液 C の添加時間を 30 分にして、六シアノ鉄 (II) カリウムを添加しなかったこと以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤 2 の調製を行った。ハロゲン化銀

乳剤 1 と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。更に分光増感色素 A の添加量を銀 1 モル当たり  $7.5 \times 10^{-4}$  モル、テルル増感剤 B の添加量を銀 1 モル当たり  $1.1 \times 10^{-4}$  モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールを銀 1 モルに対して  $3.3 \times 10^{-3}$  モルに変えた以外は乳剤 1 と同様にして分光増感、化学増感及び 5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤 2 を得た。ハロゲン化銀乳剤 2 の乳剤粒子は、平均球相当径  $0.080 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 20% の純臭化銀立方体粒子であった。

【0187】

## 《ハロゲン化銀乳剤 3 の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、粒子形成時の液温  $34^\circ\text{C}$  を  $27^\circ\text{C}$  に変更したこと以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤 3 の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤 1 と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。分光増感色素 A を固体分散物（ゼラチン水溶液）で添加量を銀 1 モル当たり  $6 \times 10^{-3}$  モル、テルル増感剤 B の添加量を銀 1 モル当たり  $5.2 \times 10^{-4}$  モルに変えた以外は乳剤 1 と同様にして、ハロゲン化銀乳剤 3 を得た。ハロゲン化銀乳剤 3 の乳剤粒子は、平均球相当径  $0.038 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 20% の純臭化銀立方体粒子であった。

【0188】

## 《塗布液用混合乳剤 A の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 を 70 質量%、ハロゲン化銀乳剤 2 を 15 質量%、ハロゲン化銀乳剤 3 を 15 質量% 溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを 1 質量% 水溶液にて銀 1 モル当たり  $7 \times 10^{-3}$  モル添加した。

【0189】

## 《還元剤の 25 質量% 分散物の調製》

1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-3, 5, 5-トリメチルヘキサン 10 kg と変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバル MP 203）の 20 質量% 水溶液 10 kg に、水 16 kg を添加して、良

く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.42 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた還元剤分散物は孔径10.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0190】

《還元剤錯体の25質量%分散物の調製》

2,2-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)とトリフェニルホスフィンオキシドの1:1錯体10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパールMP203）の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤錯体分散物を得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径0.46 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径10.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0191】

《メルカプト化合物の10質量%分散物の調製》

1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを5kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポパールMP203）の20質量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10質量%になる

ように調製し、メルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径 $0.40\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径 $10.0\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径 $10\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0192】

《有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1の調製》

トリブロモメチルナフチルスルホン $5\ \text{kg}$ と変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポパールMP203）の20質量%水溶液 $2.5\ \text{kg}$ と、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液 $213\ \text{g}$ と、水 $10\ \text{kg}$ を添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 $0.5\ \text{mm}$ のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 $0.2\ \text{g}$ と水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.36\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0193】

《有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-2の調製》

有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン $5\ \text{kg}$ の代わりにトリブロモメチル（4-（2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル）フェニル）スルホン $5\ \text{kg}$ を用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.38\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【0194】

## 《有機ポリハロゲン化合物の26質量%分散物-3の調製》

有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリブロモメチルフェニルスルホン5kgを用い、20質量%MP203水溶液を5kgとし、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が26質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは10℃以下で保管した。

## 【0195】

## 《有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-4の調製》

有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリブロモメチル-3-ペンタノイルアミノフェニルスルホン5kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【0196】

## 《フタラジン化合物の5質量%溶液の調製》

8kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリエソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgと6-イソプロピルフタラジンの70質量%水溶液14.28kgを添加し、6-イソプロピルフタラジンの5質量%液を調製した。

## 【0197】

## 《顔料の20質量%分散物の調製》

C. I. Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 $\mu$ mであった。

【0198】

## 《SBRラテックス40質量%の調製》

下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製し、三洋化成(株)製サンデット-BLを0.22質量%になるよう添加した。更にNaOHとNH<sub>4</sub>OHを用いてNa<sup>+</sup>イオン:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン=1:2.3(モル比)になるように添加し、pH8.4に調整した。この時のラテックス濃度は40質量%であった。

(SBRラテックス:-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス)

平均粒径0.1 $\mu$ m、濃度45質量%、25 $^{\circ}$ C、相対湿度60%における平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(40質量%)を25 $^{\circ}$ Cにて測定)、pH8.2

【0199】

## 《画像形成層塗布液の調製》

上記で得た顔料の20質量%分散物を1.1g、有機酸銀塩の水分散物B又はC103g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20質量%水溶液5g、還元剤の25質量%分散物25g、有機ポリハロゲン化合物分散物-1,-2,-3を5:1:3(質量比)で総量16.3g、メルカプト化合物の10質量%分散物6.2g、限外濾過(UF)精製し、pH調整したSB

Rラテックス (Tg : 24℃) 40質量%を106g、フタラジン化合物の5質量%溶液18mlを添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤Aを10gを良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ70ml/m<sup>2</sup>となるように送液し、塗布した。

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃ (No. 1ローター、60rpm) で85 [mPa・s] であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ1500、220、70、40、20 [mPa・s] であった。

【0200】

#### 《乳剤面中間層塗布液の調製》

ポリビニルアルコールPVA-205 (クラレ (株) 製) の10質量%水溶液772g、顔料の20質量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合質量比64/9/20/5/2) ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾールOT (アメリカンサイアナミド社製) の5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、10ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No. 1ローター、60rpm) で21 [mPa・s] であった。

【0201】

#### 《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合質量比64/9/20/5/2) ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOT (

アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で17[mPa·s]であった。

【0202】

#### 《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量%溶液を3.2ml、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2質量%水溶液を32ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.5μm)21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

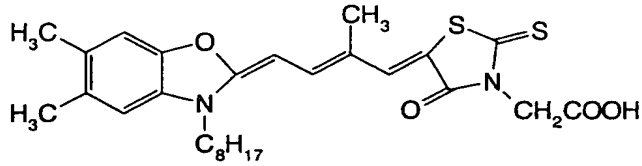
塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で9[mPa·s]であった。

【0203】

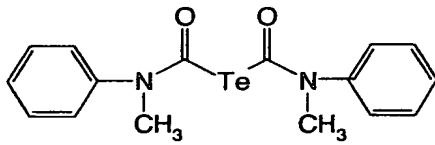


【化 1 1】

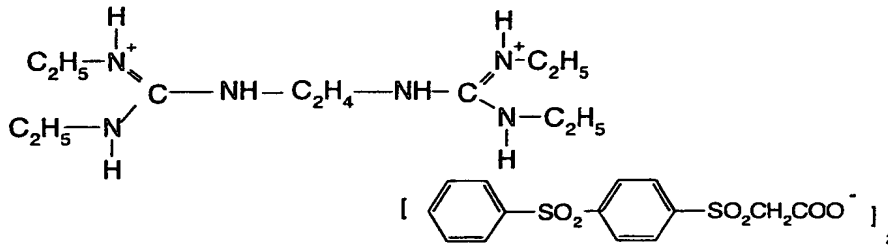
分光増感色素 A



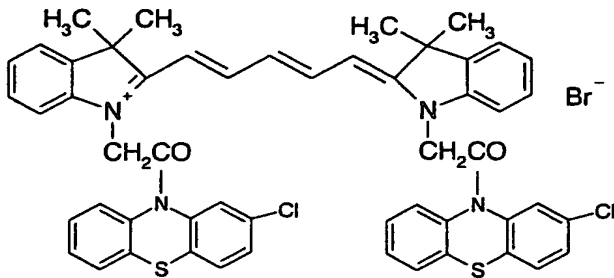
テルル増感剤 B



塩基プレカーサー化合物 1 1



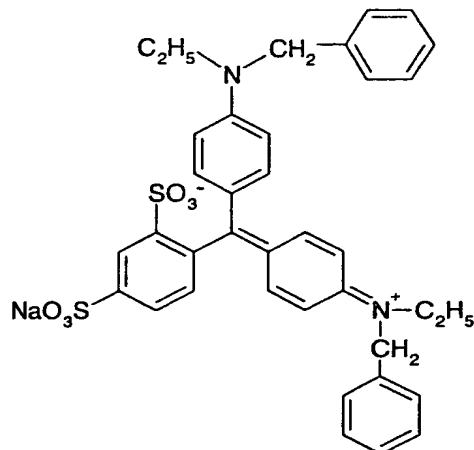
シアニン染料化合物 1 3



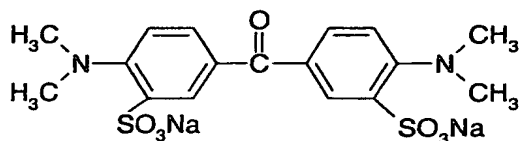
【0 2 0 4】

## 【化 1 2】

青色染料化合物 1 4



黄色染料化合物 1 5



## 【0 2 0 5】

## 《熱現像画像記録材料-1、2の作成》

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が $0.04 \text{ g/m}^2$ となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が $1.7 \text{ g/m}^2$ となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

バック面と反対の面に下塗り面から画像形成層（ハロゲン化銀の塗布銀量 $0.14 \text{ g/m}^2$ ）、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像画像記録材料の試料-1、-2を作成した。塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード $160 \text{ m/min}$ で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を $0.10 \sim 0.30 \text{ mm}$ とし、減圧室の圧力を大気圧に対して $196 \sim 882 \text{ Pa}$ 低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度 10～20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度 23～45℃、湿球温度 15～21℃の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、25℃で相対湿度 40～60%で調湿した後、膜面を 70～90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を 25℃まで冷却した。

作製された熱現像画像記録材料のマット度はバック平滑度で画像形成層面側が 550秒、バック面が 130秒であった。また、感光層面側の膜面の pH を測定したところ 6.0 であった。

【0206】

#### 《熱現像画像記録材料-3, 4の作成》

熱現像画像記録材料-1, 2 に対して、画像形成層塗布液を以下の様に変更し、ハレーション防止層塗布液から黄色染料化合物を除いた以外は同様にして熱現像画像記録材料-3, 4 を作製した。

上記で得た顔料の 20 質量%水分散物を 1.1g、有機酸銀塩の水分散物 B 又は C 103g、ポリビニルアルコール PVA-205 (クラレ (株) 製) の 20 質量%水溶液 5g、上記還元剤錯体の 25 質量%分散物 26g、有機ポリハロゲン化合物分散物-3, -4 を 1:3 (質量比) で総量 8.2g、メルカプト化合物 10%分散物 6.2g、限外濾過 (UF) 精製し pH 調整した SBR ラテックス (Tg: 24℃) 40 質量%を 106g、フタラジン化合物の 5 質量%溶液を 18ml を添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤 A を 10g を良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ 70ml/m<sup>2</sup> となるように送液し、塗布する工程を経て熱現像画像記録材料-3, 4 を作成した。

【0207】

#### 《写真性能の評価》

富士メディカルドライレーザーイメージャー FM-DP L (最大 60mW (IIIB) 出力の 660nm 半導体レーザー搭載) にて各熱現像画像記録材料を露光・熱現像 (約 120℃) し、得られた画像の評価を濃度計により行った。

また、各熱現像画像記録材料に対して、特開平 11-349325 号公報の実施例-1 に記載の写真性能の評価、光透過性、強制経時保存性の評価を行った。

その結果、いずれの熱現像画像記録材料も  $D_{min}$  が低く、高感度で、完全に透明なレベルの光透過性で、強制経時カブリ増加率が 5～6% で、光照射画像が保存により変化しないことが確認された。

【0208】

【発明の効果】

有機酸銀塩粒子の水分散物を製造する際に、本発明にしたがって、限外ろ過濃縮前または限外ろ過濃縮中に分散操作を実施することにより、限外ろ過濃縮における粘度増加、ろ過速度低下、流路閉塞を抑えて、濃縮操作を効率化することができる。また、本発明によれば、低カブリで黒化濃度が高く、ヘイズが低い熱現像画像記録材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 比較例および実施例1において限外ろ過処理を行うために用いた装置を示す模式図である。

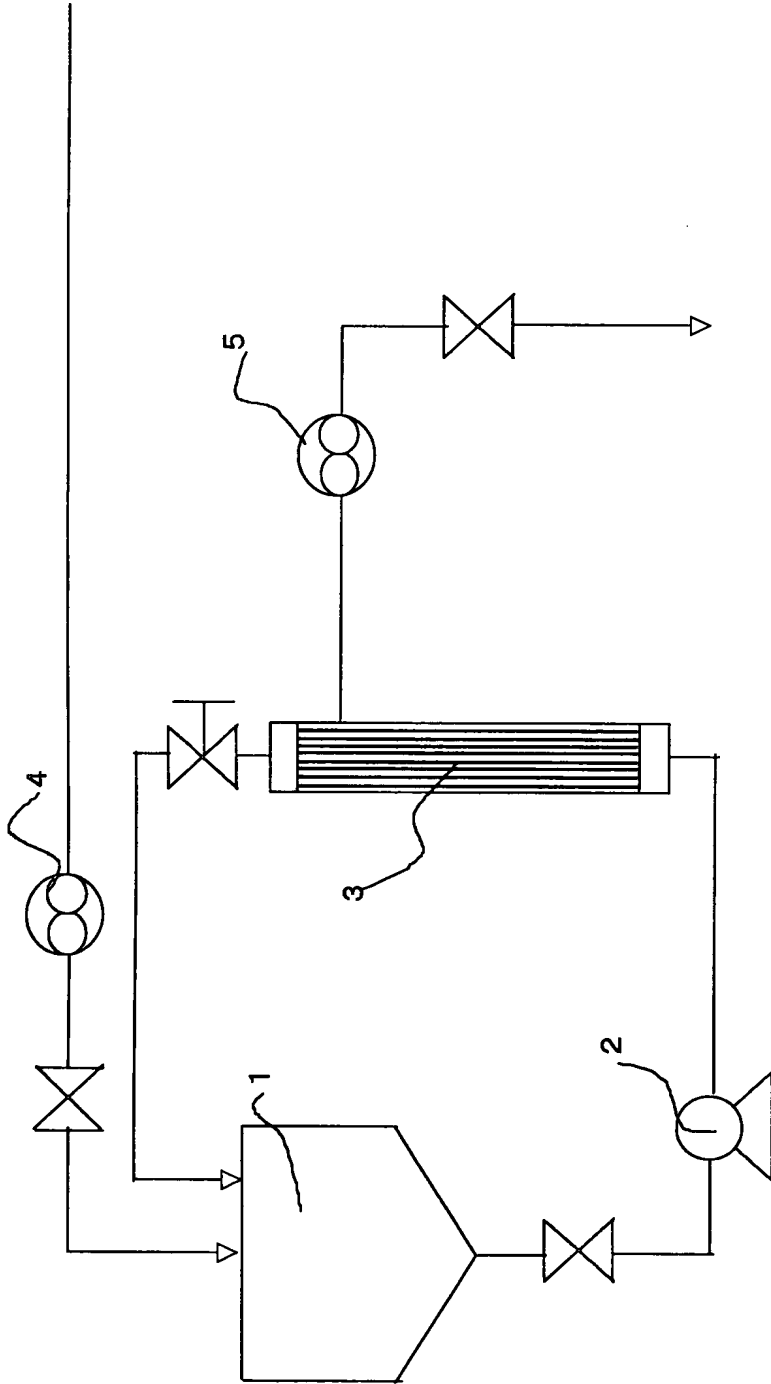
【図2】 実施例2において分散、限外ろ過処理を行うために用いた装置を示す模式図である。

【符号の説明】

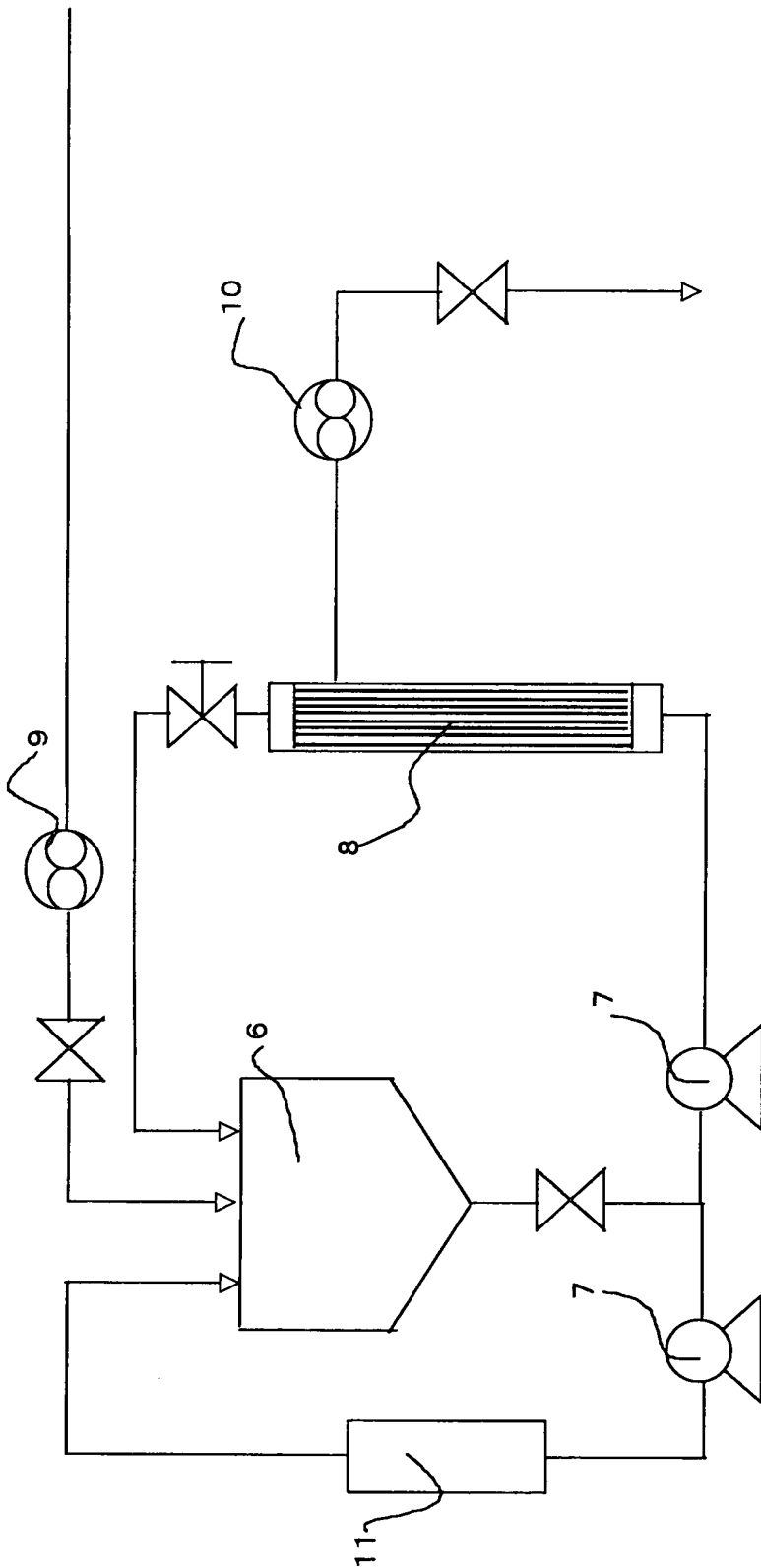
- 1, 6 タンク
- 2, 7 循環用ポンプ
- 3, 8 限外ろ過モジュール（中空糸膜モジュール）
- 4, 9 補充純水計測用流量計
- 5, 10 透過水計測用流量計
- 11 回転型分散器

【書類名】 図面

【図 1】



【图 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 限外ろ過濃縮における粘度増加、ろ過速度低下、流路閉塞を抑えて、濃縮操作を効率化することができる有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 有機酸銀塩粒子を水系溶媒に分散してなる有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法であって、（１）水、又は有機溶剤と水との混合溶液中に銀イオンを含む溶液、及び（２）水、有機溶剤と水との混合溶液、又は有機溶剤中に有機酸のアルカリ金属塩を含む溶液又は懸濁液を反応させて有機酸銀塩を調製し、その後に分散剤の存在下で高圧ホモジナイザーまたは高速回転型ホモミキサーによる分散を行なった後、または行いながら、限外ろ過によって副生成塩を除去することを特徴とする有機酸銀塩粒子の水分散物の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社